Reprinted from

G. S. Deutscher

Paris 1967

PERGAMON PRESS
OXFORD NEW YORK LONDON PARIS

Série A, n°
N° d'ordre :
165

Inscrit aux archives originales
du Centre de Documentation
C.N.R.S. sous le N°
Ao 1196

THÈSES

PRESENTEES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY
UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE grade DE DOCTEUR ES-SCIENCES

PAR

DEUTSCHER Guy Siegfried

UNIV. LEIDEN BIBL.

1re THESE. — "Contribution à l'étude expérimentale de la supraconductivité de surface".

2e THESE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 8.6.1967 devant la Commission d'examen

MM. J. FRIEDEL Président.

P.G. de GENNES
G. FOURNET
SAINT JAMES
} Examinateurs.

---

champ $\bar{H}$ homogène sur sa longeur, d'autre part à un champ local H_1 en un endroit déterminé du cylindre, ces deux champs étant de sens opposés (Fig. 1). Le champ $\bar{H}$ était d'abord amené à une valeur légèrement supérieure à H_n ; ensuite grâce à la bobine locale, le champ $\bar{H}-H_1$ était localement abaissé jusqu'à atteindre la valeur critique

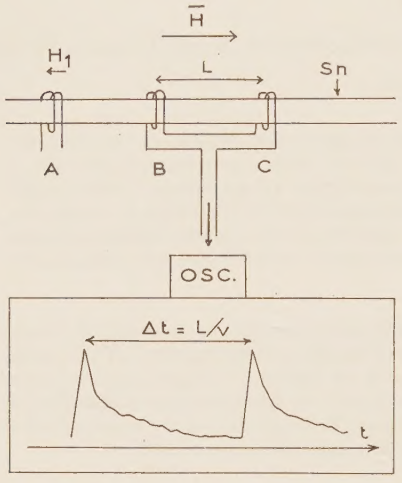

FIG. 1. Schéma des expériences de Faber.

H_n. Le champ H_1 étant pulsé avec un temps de montée t_m, les conclusions tirées par Faber furent les suivantes :

(a) Pour $t_m > t_0 (t_0 \sim 100\,\mu s)$ la nucléation apparaît pour une valeur de H_1 indépendante de t_m. Par contre, pour $t_m < t_0$, la nucléation se produit mal (il faut augmenter l'amplitude de H_1). Faber en a conclu que la nucléation se produisait à la surface de l'échantillon, sur une épaisseur que nous appellerons ξ_T. Lorsque l'épaisseur de peau associée à la fréquence $1/t_m$ devient plus petite que ξ_T la nucléation est freinée. Donc ξ_m est en gros l'épaisseur de peau associée à la fréquence $1/t_0$. Faber trouva pour cette épaisseur des valeurs de l'ordre de 10^{-4} cm–10^{-3} cm.*

(b) En diposant des bobines pick-up le long de l'échantillon (Fig. 1) Faber put étudier le mode et la vitesse de propagation du germe supraconducteur. L'aire sous le signal recueilli aux bornes d'une bobine mesure le flux exclu par les régions supraconductrices. Ce signal était constitué d'un pic suivi d'une longue queue de forme irrégulière. L'aire du pic étant proportionnelle au rayon de l'échantillon, Faber conclut que le germe se propageait *à la surface*, et que le flux n'était expulsé du volume que dans un stade ultérieur.

(c) Le retard à la condensation était plus facile à observer près de la température critique. Dans les meilleures expériences, le rapport H_n/H_c restait constant au voisinage de la température critique, montrant ainsi le caractère fondamental du champ de nucléation.

L'existence d'un retard à la condensation pouvait être comprise qualitativement par l'existence d'une énergie superficielle entre régions normales et supraconductrices ; le fait que la nucléation se produise près de la surface était attribué à l'existence de défauts superficiels.

2. *Mésure des champs critiques d'alliages supraconducteurs*

Dans les années 1956–1960, de nombreux auteurs publièrent des mesures de champs critiques. Nous rappellerons celles de SÉRAPHIM,[4] car elles donnent un très bon exemple des difficultés rencontrées alors.

Ces mesures ont été faites sur des alliages à base d'Indium, les impuretés en solution étant Sn, Bi, Pb, Cd. Pour des concentrations croissantes d'une impureté donnée, Séraphim observait successivement :

(a) Un élargissement de la transition résistive, qui se terminait à un champ supérieur au champ critique défini par la transition magnétique relevée par mesure d'aimantation.

(b) Un élargissement de la transition magnétique, cette transition se terminant, en champ croissant, avant le début de la transition résistive.

Séraphim nota que ces deux phénomènes successifs se produisaient pour une valeur de la résistivité résiduelle indépendante de la nature de l'impureté mise en solution.

Ces expériences, et d'autres du même type, ont reçu alors des interprétations qualitatives où l'on invoquait surtout les défauts métallurgiques des échantillons. On supposait par exemple que dans

* Par ailleurs, de la vitesse de propagation du tégument superficiel, Faber déduisit une valeur de l'énergie d'interface entre les régions normales et supraconductrices.

des zones de forte contrainte des filaments de faibles dimensions radiales pouvaient rester supraconducteurs en champ élevé. Dans l'hypothèse où ces filaments formaient un réseau interconnecté, on expliquait ainsi la disparition progressive du diamagnétisme, et que la résistivité puisse être nulle pour des valeurs de champ où toute trace de diamagnétisme avait pratiquement disparue. Mais ces explications étaient peu satisfaisantes car elles ne rendaient pas compte de l'aspect systématique des résultats expérimentaux.

Quand la théorie des supraconducteurs de deuxième espèce commença à être connue (ABRIKOSOV[5]) on put interpréter quantitativement la forme des courbes d'aimantation et la valeur des champs critiques qu'elles déterminent. En particulier le rôle crucial joué par la résistivité résiduelle fut entièrement confirmé par la théorie. Par contre la différence entre les champs critiques déterminés par mesure d'aimantation et par mesure résistive restait inexpliquée dans le cadre de cette théorie, ce qui continuait d'apporter quelque argument à ses détracteurs.

On peut donc dire que toute la question des supraconducteurs de deuxième espèce se trouva sérieusement éclaircie par la théorie de la supraconductivité de surface que Saint-James et de Gennes publièrent en Décembre 1963. Nous verrons en effet plus loin que les dernières difficultés recontrées se trouvent ainsi levées, en particulier toutes les expériences que nous avons citées reçoivent une interprétation quantitative.

Dans notre travail, nous nous sommes surtout attachés à vérifier l'ensemble des conséquences de la théorie de Saint-James et de Gennes, autres que celles qui se trouvent déjà confirmées par des expériences antérieures à la théorie. Cet objectif nous a conduits à utiliser des films minces pour lesquels le rapport surface/volume est favorable (et ajustable), plutôt que des échantillons massifs. Nous avons pu ainsi étudier à la fois les situations de supraconductivité de volume et de surface. Par ailleurs, nos résultats expérimentaux sont un excellent test de l'état de surface des échantillons : ce contrôle indirect nous a permis dans un deuxième stade de modifier les conditions de surface, en mettant le supraconducteur au contact d'un métal normal. Précisons que dans le domaine des films superposés, nous nous bornerons à présenter des résultats concernant l'influence du métal normal sur le métal supraconducteur, et que nous n'aborderons pas les questions de supraconductivité induite dans les métaux normaux par le voisinage de métaux supraconducteurs.

CHAPITRE 1

Dans ce chapitre nous présenterons d'abord un rappel de la théorie de Ginsburg–Landau. Nous l'appliquerons ensuite au calcul des champs critiques des films minces. Nous n'aborderons pas les questions relatives à la généralisation de cette théorie à toute température d'un point de vue théorique, nous contentant de rappeler certains résultats qui nous seront utiles par la suite.

1. *La théorie phénoménologique de Ginsburg–Landau*

La théorie originale de Ginsburg–Landau repose sur un certain nombre d'hypothèses.

(a) Existence dans la phase condensée d'un paramètre d'ordre $\psi(r)$ de nature essentiellement quantique [$\psi(r)$ = amplitude pour trouver une paire de Cooper en r].

(b) *Forme de l'énergie libre au voisinage de T_c*

$$F_s = F_n + \alpha|\psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\psi|^4 + \left|\left(-i\hbar\Delta - \frac{e^*A}{c}\right)\psi\right|^2 \frac{1}{2m} + \frac{H^2}{8\pi} \quad (1.1)$$

Les termes en ψ^2, ψ^4 sont le début d'un développement en série. Le terme suivant tient compte de la distortion éventuelle de ψ en présence d'un champ H dérivant du potentiel vecteur A. Sa forme évoque l'Hamiltonien d'une particule libre de charge e^* en présence d'un champ. Dans sa dérivation des équations Ginsburg–Landau à partir de la théorie microscopique B.C.S.(1957), GORKOV[6] a montré qu'il fallait prendre : $e^* = 2e$ (charge d'une paire de Cooper).

La minimisation de l'énergie libre par rapport à ψ et à A conduit aux deux équations :

$$\alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi + \frac{1}{2m}\left(-i\hbar\nabla - \frac{2eA}{c}\right)^2\psi = 0 \quad (1.2)$$

$$\frac{1}{4\pi}\,\mathrm{rot}\,H = j = \frac{e\hbar}{im}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) - \frac{4e^2}{mc}\psi\psi^*A \quad (1.3)$$

(c) *Expression des paramètres* α *et* β. En champ nul, (1) et (2) conduisent à:

$$|\psi_0|^2 = -\frac{\alpha}{\beta}; \; F_n - F_s = \frac{\alpha^2}{2\beta} = \frac{H_c^2}{8\pi}$$

Il faut donc prendre $\beta > 0$ et $\alpha < 0$.

Par ailleurs, nous savons que $H_c \sim T_c - T$ près de T_c. De plus ψ_0 et donc α devant être nuls à T_c, l'hypothèse la plus simple est de supposer :

$$\alpha \sim (T - T_c); \quad \beta = \text{constante positive}$$

Ce choix impose une limitation supplémentaire au domaine de validité de la théorie, mais cette limitation n'est pas fondamentale.

(d) *La relation* (3) *suppose une électrodynamique locale*. En effet, en supposant qu'en champ faible ψ garde sa valeur d'équilibre en champ nul, cette relation s'écrit :

$$\text{rot } j = \frac{4e|\psi_0^2|}{mc^2} H \qquad (1.4)$$

Nous arrivons donc à une équation du type London, qui est locale.

Elle définit une profondeur de pénétration en champ faible :

$$\lambda_T = \frac{1}{|\psi_0|}\left(\frac{mc^2}{16\pi e^2}\right)^{1/2} \qquad (1.5)$$

Pippard[7] a montré que la relation entre champ et courant n'est locale que si le potentiel vecteur A varie lentement sur une certaine longueur caractéristique ξ_A. Pour un matériau pur, $\xi_A = \xi_0 = 0{,}18\, \hbar V_F / k_B T_c$ d'apres B.C.S. Pour un matériau impur (de libre parcours moyen l),

$$\frac{1}{\xi_A} = \frac{1}{\xi_0} + \frac{1}{l}.$$

Au voisinage d'une transformation du deuxième ordre, ψ est infiniment petit, la profondeur pénétration devient très grande. Le champ H pénètre l'échantillon de façon quasi-uniforme : ses variations sont négligeables sur la longueur finie ξ_A.

Mais il n'en est pas nécessairement de même pour A, comme on peut le voir sur l'exemple suivant. Soit un film mince (matériau pur) d'épaisseur $2d < \xi_0$, en présence d'un champ H parallèle. L'axe Ox étant perpendiculaire au plan du film, l'origine placée en son milieu, on a au voisinage du champ critique :

$$A = Hx$$

alors que $\psi = C^{te}$ (dans l'épaisseur) Fig. 2. La variation de A dans l'épaisseur du film interdit donc l'application directe des équations Ginsburg–Landau.

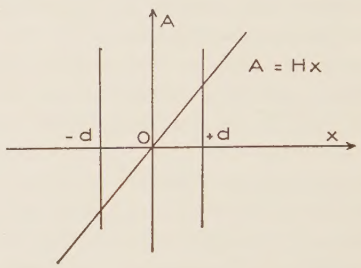

Fig. 2. Variation du potentiel vecteur A dans un film très mince ($2d < \xi_0$) au voisinage d'une transition du second ordre.

Cet exemple est évidemment assez particulier. Généralement, l'échelle des variations de A est donnée par λ_T ou ξ_T (voir e) : elle est toujours grande devant ξ_A au voisinage de T_c.

Dans le cas des matériaux *sales* ($l \ll \xi_0$), $\xi_A \sim l \ll \xi_T \lesssim \lambda_T$: la condition de variation lente de A est généralement remplie à toute température. Il n'en est pas nécessairement de même dans le cas propre. Ainsi, comme on le verra plus loin (Chapitre 4) la transition du plomb en champ parallèle est du deuxième ordre à toute température : rien ne permet pourtant d'affirmer qu'on a une électrodynamique locale (Fig. 3).

(e) *La relation* (1) *suppose que les variations spatiales de* ψ *sont lentes*. En effet, le terme d'énergie

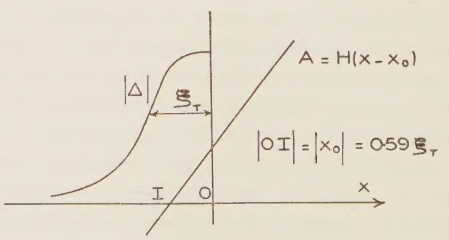

Fig. 3. Variation du potentiel vecteur dans le tégument superficiel au voisinage du champ de nucléation. (Milieu semi infini.)

correspondant ne fait intervenir que des termes d'order $(\partial\psi/\partial x)^2$. L'équation (2) à une dimension et en champ nul ($A = 0$) s'écrit :

$$\frac{-\hbar^2}{2m\alpha}\frac{d^2\psi}{dx^2} + \psi + \beta/\alpha \quad \psi^3 = 0 \qquad (1.6)$$

$\xi_T{}^2 = |\hbar^2/2m\alpha|$ a les dimensions d'une longueur au carré. ξ_T représente l'échelle naturelle des variations spatiales de ψ. D'après la forme de α elle diverge près de T_c. La condition d'une variation spatiale lente de ψ sera donc toujours remplie au voisinage de la température critique.

Au reste, cette condition de variation lente demande évidemment à être précisée. Ceci ne peut être fait que dans le cadre de la théorie microscopique : pour un matériau pur, la condition est $\xi_T > \xi_0 = 0{,}18\,\hbar V_F/k_B T_c$. Pour un alliage, elle devient $\xi_T > \sqrt{\xi_0 l}$.

Conclusions. Indépendamment des expressions exactes des paramètres α et β, la forme des relations 1–3 est valable pourvu que T soit suffisamment proche de T_c.

A plus basse température, on doit utiliser des généralisations plus compliquées de ces relations (MAKI[8] ; DE GENNES[9]; HAUSER et WERTHAMER 1964). Toutefois, certaines simplifications se produisent dans le cas des matériaux sales. Au voisinage du champ de nucléation les variations spatiales du paramètre d'ordre sont régies par une équation différentielle linéaire du second ordre, formellement identique à l'équation (2) de Ginsburg–Landau linéarisée (le paramètre α a évidemment une expression différente en fonction de la température). La condition (d) étant également satisfaite, les équations de Ginsburg–Landau restent *formellement* valables à toute température pour les supraconducteurs sales, au voisinage immédiat de leur champ critique supérieur.

Nous terminerons ces généralités par quelques remarques.

(1) *Les équations* (2) *et* (3) *n'ont pas de solution générale analytique.* En effet, ce sont deux équations différentielles non linéaires couplées. Il n'existe pas de méthode générale pour les résoudre et en tirer A et ψ. Fort heureusement, dans des cas particuliers mais importants d'un point de vue physique, elles se simplifient considérablement.

(2) *Condition aux limites.* En minimisant (1) nous avons négligé l'intégrale de surface :

$$\int \delta\psi^* \frac{1}{2m}\left(-i\hbar\nabla - \frac{2eA}{c}\right)\psi d\sigma = 0$$

Nous avons donc implicitement supposé

$$\left(-i\hbar\nabla - \frac{2eA}{c}\right)_n \psi = 0 \qquad (1.7)$$

ce qui définit la condition à appliquer à la surface du supraconducteur. La théorie microscopique montre que cette condition est correcte pourvu que le supraconducteur soit au contact d'un isolant. Mais la condition doit être modifiée quand le supraconducteur est au contact d'un conducteur.

(3) *ψ est à priori une quantité complexe.* Supposer ψ réel revient à faire un choix de jauge particulier. Nous verrons plus loin que ce point peut être crucial pour le calcul d'un champ critique.

(4) *Le rapport de la profondeur de pénétration et de la longueur de cohérence type Ginsburg–Landau est constant près de T_c.*

$$\frac{\lambda_T}{\xi_T} = \left(\frac{\beta}{2\pi}\right)^{1/2}\frac{mc}{2e\hbar} = \kappa \qquad (1.8)$$

κ est le paramètre de Ginsburg–Landau.

$\kappa \lesssim 1$ matériau de première espèce

$\kappa \gtrsim 1$ matériau de deuxième espèce

(en fait la délimitation exacte est $\kappa = \dfrac{1}{\sqrt{2}}$)

2. *Calcul du champ critique dans certains cas particuliers. Interprétation des expériences de Faber et Séraphim*

Nous allons maintenant envisager certaines situations où le système des équations de Ginsburg–Landau se simplifie et reçoit une solution. D'une façon générale, puisque nous cherchons à calculer des valeurs de champ critique dans le cas d'une transition du deuxième ordre, ψ sera infiniment petit au voisinage immédiat du champ critique et nous négligerons les termes non linéaires en ψ. Par ailleurs, et toujours pour la raison que la transition est du deuxième ordre, nous pouvons supposer que dans ces conditions sub-critiques le champ a pénétré de façon pratiquement uniforme dans tout le volume du supraconducteur ; Si H est parallèle à la direction Oz, on peut alors

prendre pour le potentiel vecteur une expression de la forme :

$$A_x = 0\,; \qquad A_y = H(x-x_0) \qquad A_z = 0 \quad (1.9)$$

Et puisque nous nous donnons A, il ne reste que (2) à résoudre.

(α) *Echantillon infini.* L'équation (2) linéarisée s'écrit :

$$\frac{1}{2m}\left(-i\hbar\nabla - \frac{2eA}{c}\right)^2 \psi = -\alpha\psi \quad (1.10)$$

Dans les conditions que nous avons définies, elle est identique à l'équation de Schrödinger d'une particule de charge $2e$ dans un champ uniforme. La solution d'énergie la plus basse correspond à une vitesse de translation nulle le long de la direction de H et à un mouvement circulaire dans un plan perpendiculaire à H de pulsation $\omega_c = (2eH/mc)$, et d'énergie $|\alpha| = \frac{1}{2}\hbar\omega_c$ ce qui définit un champ critique :

$$H_{c2} = \frac{\phi_0}{2\pi{\xi_T}^2} \quad \text{où} \quad \phi_0 = \frac{hc}{2e} \quad (1.11)$$

(b) *Echantillon semi-infini, H perpendiculaire à la surface.* Soit xOy le plan de la surface. La solution définie ci-dessus est également fonction propre de l'opérateur $-i\hbar(\partial/\partial z)-(2eA_z/c)$ avec la valeur propre O. La condition aux limites (7) est donc automatiquement satisfaite : le résultat reste le même que dans le cas d'un échantillon infini.

(c) *Film très mince en champ parallèle.* Si l'épaisseur du film, soit d_s, est petite devant la longueur de cohérence ξ_T nous pouvons supposer ψ constant dans l'épaisseur du film. Mais ψ n'est pas nécessairement égal à sa valeur d'équilibre en champ nul ψ_0. En tenant compte de ce fait, le champ critique est donné par :

$$H_{\parallel} = \sqrt{(12)}\left(\frac{\phi_0}{2\pi}\right)\frac{1}{d\xi_T} = \sqrt{(24)}H_c\frac{\lambda_T}{d_s} \quad (1.12)$$

Remarquons que :

(α) La solution ψ constant satisfait bien à la condition aux limites. L'axe Ox étant orienté perpendiculairement à la surface de l'échantillon, cette condition s'écrit en effet $df/dx = 0.(f = \psi_0/\psi)$.

(β) Nous pouvons introduire des coordonnées réduites qui nous serons utiles par la suite. Posons :

$$\epsilon = H_{\perp}{d_s}^2\frac{\pi}{2\phi_0}$$

$$h = H_{\parallel}{d_s}^2\frac{\pi}{2\phi_0} \quad (1.13)$$

où $H_{\parallel}$ et $H_{\perp}$ sont les champs critiques parallèles et perpendiculaires d'un film mince d'épaisseur d_s où la condition $l < d_s$ est remplie. On vérifie facilement que dans le cas sale ($l \ll \xi_0$) il existe une relation universelle entre ϵ et h.

$$h^2 = 3\epsilon \quad (1.14)$$

(d) *Milieu semi-infini en champ parallèle.* Prenons H le long de Oz, la surface de limitation étant yOz, et le supraconducteur occupant la région $x > 0$. Le potentiel vecteur est encore de la forme $A_z = 0\,;\ A_y = H(x-x_0);\ A_x = 0$ et nous prenons ψ de la forme $f(x)e^{iky}$

L'équation (10) s'écrit alors

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2f}{dx^2} + \frac{1}{2m}\left|\hbar k - \frac{2e}{c}H(x-x_0)\right|^2 f = -\alpha f \quad (1.15)$$

et la condition aux limites est $df/dx = 0$ pour $x = 0$ (1.16)

(15) est l'équation d'un oscillateurharmoni que centré en

$$x = \frac{\hbar ck}{2eH} + x_0$$

Nous voyons dès lors que dans la suite du traitement rien ne nous permettra d'opérer une distinction entre $(\hbar ck/2eH)$ et x_0. La somme des deux termes doit avoir une signification physique, mais no chacun séparément. Nous ne réduirons donc pas la généralité du calcul en convenant de prendre $(\hbar ck/2eH) = 0$ (c'est-à-dire en choisissant la jauge où ψ est réel). Ceci revient à écrire[15] sous la forme

$$-\frac{d^2f}{dx^2} + \left(\frac{2\pi}{\phi_0}\right)^2 H^2(x-x_0)^2 f = \frac{1}{{\xi_T}^2}f \quad (1.17)$$

Saint-James et de Gennes ont remarqué que la résolution du système (16, 17) est formellement

identique à celle du problème d'un double oscillateur harmonique, symétrique par rapport à la surface qui limite le supraconducteur. En effet, la solution de plus basse énergie de ce double oscillateur satisfait nécessairement la condition (16). Cette remarque permet à elle seule de prévoir qualitativement le résultat. Nous savons que si :

$$x_0 = 0 \rightarrow H_{cr} = H_{c2} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_T{}^2}$$

$$x_0 \rightarrow \infty \rightarrow H_{cr} = H_{c2} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_T{}^2}$$

Pour toute valeur intermédiaire de x_0 il existe une solution d'énergie plus basse correspondant à un champ critique plus élevé. Saint-James et de Gennes ont montré que la valeur optima de x_0 est $0{,}59\ \xi_T$ et que le champ critique associé est

$$H_{c3} = 1{,}69\, H_{c2} \qquad (1.18)$$

L'interprétation physique de ce résultat est que, en champ décroissant, la nucléation de l'état supraconducteur se produit à la surface au champ H_{c3} avant de se produire en volume au champ H_{c2}, et que le tégument superficiel a une épaisseur de l'ordre de ξ_T, du moins au voisinage du champ critique H_{c3}.

Comme nous allons le voir, ce résultat désormais classique permet d'interpréter quantitativement les expériences de Faber et de Séraphim que nous avons mentionnées dans l'introduction. Toutefois, nous voudrions auparavant signaler un point important : c'est que le résultat de ce calcul reste valable à toure température pour un matériau sale ($l \ll \xi_0$).

Dans ce cas, comme nous l'avons rappelé ci-dessus, la forme des équations Ginsburg–Landau reste valable à toute température, au voisinage du champ de nucléation. Et comme la valeur du coefficient α n'intervient pas dans le calcul du rapport H_{c3}/H_{c2}, on a toujours : $H_{c3} = 1{,}69\, H_{c2}$.

(e) *Interprétation des expériences de Faber et Séraphim* (1) *Expériences de Faber.* La relation 18 peut encore se mettre sous la forme

$$H_{c3} = 1{,}69\kappa\sqrt{(2)}H_c \qquad (1.19)$$

Il apparaît alors que si $K < 0{,}418$, $H_{c3} < H_c$. Tel est le cas pour les expériences de Faber : H_{c3} coincide avec le champ de nucléation H_n, et la nucléation se produit toujours en surface. Au voisinage de la température critique, ξ_T devient de l'ordre du micron dans le cas de l'étain. Ceci explique que :

(a) La nucléation intrinsèque l'emporte sur la nucléation accidentelle, c'est-à-dire que ξ_T devient supérieur à la dimension des défauts du cristal qui sont à l'origine de la nucléation accidentelle. Le rapport du champ de nucléation sur le champ critique thermodynamique est alors constant.

(b) L'estimation de l'épaisseur du tégument superficiel faite par Pippard ait été de l'ordre de quelques microns.

(2) *Expérience de Séraphim.* Lorsque $0{,}418 < \kappa < 0{,}707$, $H_{c2} < H_c < H_{c3}$. La transition résistive est alors élargie, le tégument superficiel court-circuitant l'intérieur de l'échantillon jusqu'au champ H_{c3} ; par contre la mesure d'aimantation montre toujours une transition raide au champ $H = H_c$.

Lorsque $\kappa > 0{,}707$, $H_c < H_{c2} < H_{c3}$. La transition magnétique s'élargit à son tour ; la phase de Schubnikov, partiellement diamagnétique, apparaît dans un intervalle $H_{c1} < H < H_{c2}$ avec $H_{c1} < H_c < H_{c2}$.

On a donc deux valeurs critiques de κ, $\kappa = 0{,}418$ et $\kappa = 0{,}707$. A ces valeurs correspondent des valeurs déterminées de la résistivité résiduelle ρ pour une matrice donnée. Gorkov a en effet montré que κ dans un alliage est fonction de ρ. Goodman a donné une forme approchée de cette relation :

$$\kappa = \kappa_0 + 7{,}5 \cdot 10^3 \rho\gamma^{1/2}$$

(Guyon[11] a donné une discussion de la validité de cette approximation.)

Les éléments de théorie que nous venons de rappeler permettent donc de rendre compte de ces expériences. Mais ils appellent un certain nombre de généralisations, que nous allons énumérer

(1) Film d'épaisseur quelconque en champ parallèle
(2) Film d'épaisseur quelconque en présence d'un champ d'orientation également quelconque
(3) Modification des conditions aux limites
(4) Comportement du supraconducteur en présence d'un champ sensiblement inférieur au champ critique

Pour le moment nous nous bornerons à exposer un aspect particulier du point (3), la discussion de l'ensemble des points 1–4 prenant place dans les chapitres suivants.

(f) *Modification des conditions aux limites*. Etant donné que la supraconductivité de surface a pour origine la condition $(df/dx)_{x=0} = 0$, il est naturel de se demander ce qui se passe si cette condition est modifiée.

Cette question n'est pas académique : des travaux récents* ont montré qu'on réalise effectivement cette modification en mettant le supraconducteur au contact d'un métal normal. Il est toujours possible de caractériser l'influence du métal normal sur le supraconducteur par la valeur de la dérivée logarithmique de f à l'interface. Nous posons :

$$-\left(\frac{1}{f}\frac{df}{dx}\right)_{x=0} = \frac{1}{b} \tag{1.20}$$

et nous choisissons la jauge

$$Ax = 0, \quad Ay = H(x-x_0), \quad Az = 0.$$

Nous ne calculons ici que le cas où la longueur d'extrapolation b ne dépend pas de H (cette approximation est discutée plus en détail dans la référence (ORSAY Group on Superconductivity 1965) ; elle n'est valable au mieux que très près de Tcs.). La longueur b dépend des propriétés du métal normal et du supraconducteur. Ici nous supposons b connu et nous étudions l'influence de la condition (20) sur le supraconducteur, selon les valeurs de b. Nous le ferons ici dans le cas d'un supraconducteur semi-infini en champ parallèle.

Nous avons à résoudre le système :

$$\left.\begin{aligned} -\frac{d^2f}{dx^2} + \left(\frac{2\pi}{\phi_0}\right)^2 H^2(x-x_0)^2 f &= \frac{1}{{\xi_T}^2} f \\ \left(\frac{1}{f}\frac{df}{dx}\right)_{x=0} &= -\frac{1}{b} \end{aligned}\right\} \tag{1.21}$$

Un résultat limite est intuitivement évident. Dans la limite où $b = 0$, le noyau de nucléation sera repoussé à intérieur du supraconducteur : on se retrouve alors ramené au cas de la nucléation de volume, et l'on attend donc que le champ critique soit égal à H_{c2}. Par ailleurs si b est infini, on est ramené à la condition $(df/dx) = 0$. Entre ces deux situations extrêmes, nous attendons donc que le champ critique prenne des valeurs intermédiaires entre H_{c2} et H_{c3}.

Le calcul peut être fait soit de façon exacte à la machine (Saint-James, communication privée), soit à la main de façon approchée. C'est celui-ci que nous allons exposer maintenant.

Nous faisons l'hypothèse que $f(x)$ est de la forme :

$$f(x) = \exp -\frac{1}{2}\left(\frac{x-x_1}{\xi_T}\right)^2$$

Le paramètre x_0 peut être déterminé en écrivant que l'énergie libre est minima pour la bonne valeur de x_0. On peut montrer que cette condition revient à imposer un *courant global nul* dans le tégument superficiel (ou encore, d'après les équations de Maxwell, un champ H de même valeur sur les deux côtés du film). En général le courant comprent deux contributions :

(a) le courant du côté supraconducteur, proportionnel à

$$\int_0^\infty f^2(x-x_0)\,dx$$

(b) le courant du côté normal. Toutefois, quand la dépendance en H de b est négligée, on doit aussi négliger ce terme.

On obient ainsi la relation

$$\int_0^\infty f^2(x-x_0)\,dx = 0 \tag{1.22}$$

qui conduit à

$$x_0 = x_1 + \frac{1}{2U}\xi_T \exp -\left(\frac{x_1}{\xi_T}\right)^2 \tag{1.23}$$

où

$$U = \int_{-(x_1/\xi_T)}^\infty \exp -x^2\,dx$$

* Entre autres ceux de : de Gennes et Guyon (1963) ; de Gennes[12] ; Hauser et Werthamer (1964) ; Hilsch[13] ; (1964) ; Hauser et Theurer.[10]

Nous écrivons ensuite que $1/\xi_{T^2}$ est la valeur propre α de l'opérateur

$$\mathscr{H} = -\frac{d^2}{dx^2} + \left(\frac{2\pi}{\phi_0}\right)^2 H^2(x-x_0)^2$$

correspondant à notre fonction d'essai.

Nous obtenons ainsi la relation

$$\alpha = \int_0^\infty \left[-\left(\frac{x-x_1}{\xi_{T^2}}\right)^2 + \frac{1}{\xi_{T^2}} + \left(\frac{2\pi}{\phi_0}\right)^2 H^2 \left(x - x_1 - \frac{1}{2U}\xi_T \exp -\left(\frac{x_1}{T}\right)^2 \right)^2 \right] \exp -\left(\frac{x-x_1}{\xi_T}\right)^2 dx \quad (1.24)$$

En introduisant que $(\phi_0/2\pi\xi_{T^2}) = H_{c2}$, nous obtenons tous calculs faits

$$\left(\frac{H_\parallel}{H_{c2}}\right)^2 = \frac{1 - \frac{x_1}{\xi_T}\frac{1}{U}\exp -\left(\frac{x_1}{\xi_T}\right)^2}{1 - \frac{1}{U}\frac{x_1}{\xi_T}\exp -\left(\frac{x_1}{\xi_T}\right)^2 - \frac{1}{2U^2}\exp -2\left(\frac{x_1}{\xi_T}\right)^2} \quad (1.25)$$

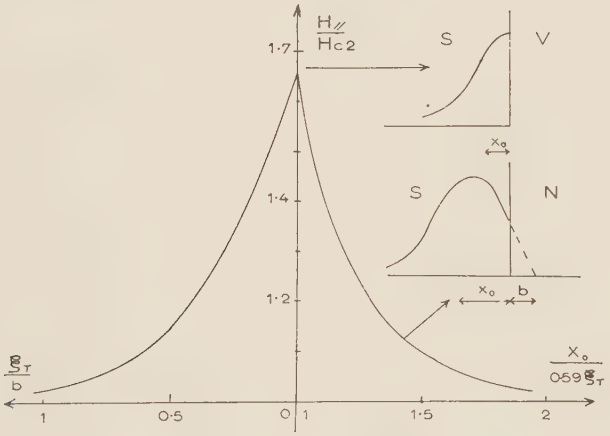

FIG. 4a et 4b. Influence de la condition aux limites $(1/f)(df/dx) = -(1/b)$ sur le champ de nucléation $H_\parallel$.

Le seul paramètre intervenant dans cette relation est x_1/ξ_T.

Nous reportant à la définition de b, nous voyons facilement que :

$$\frac{x_1}{\xi_T} = \frac{\xi_T}{b} \quad (1.26)$$

Cas limites :

$x_1 = 0$ $\quad H_\parallel = 1{,}66\, H_{c2}$ résultat voisin du résultat exact

$x_1 \to \infty$ $\quad H \to H_{c2}$

Pour toute valeur de x_1/ξ_T le calcul numérique donne un résultat très voisin du résultat exact. [Fig. 4(a)].

Sur la Fig. 4(b) nous avons porté $H_\parallel/H_{c2}$ en fonction de la position du centre du noyau de nucléation, qui n'est autre que x_0. Il apparaît clairement sur ce graphique que c'est le fait de repousser le noyau de nucléation vers l'intérieur du supraconducteur qui fait tendre le champ critique parallèle vers le champ critique perpendiculaire. On voit que l'effet est pratiquement complet dès que x_0 est de l'ordre de ξ_T, ce qui correspond à peu près à la condition $b \sim \xi_T$.

CHAPITRE 2

Techniques Expérimentales

1. *Préparation et contrôle des échantillons*

(a) *Conditions d'évaporation.* Les métaux et

alliages utilisés ont été évaporés par effet Joule dans un évaporateur conventionnel. La pression avant évaporation était de quelques 10^{-7} Torr, la vitesse d'évaporation de l'ordre de 100 Å/sec. Les supports étaient en verre ordinaire plans ou cylindriques (vitesse de rotation 100 tours/min) non refroidis, et situés à 17 ou 27 cm de la source selon les cas. Une couche de SiO était déposée avant les couches métalliques, de façon à assurer une plus grande homogénéité d'épaisseur et donc un meilleur état de surface, aux couches déposées ensuite.

(b) *Evaporation des alliages.* Les alliages utilisés (**Sn**In, **In**Bi, **Pb**Bi, **Ag**Al) étaient d'abord préparés à l'état massif, à partir d'un alliage mère de concentration convenable (généralement 10 pour cent at.) Deux ou trois fusions successives au four à induction assuraient une homogénéité suffisante aux solutions solides.

La quantité choisie était ensuite évaporée à partir d'un creuset de Ta pour les alliages à base de Sn et In, de Mo pour les alliages à base de Pb.

Il est bien connu que les éléments constituant l'alliage ne s'évaporent généralement pas à la même vitesse, celle-ci dépendant pour un élément donné de la masse atomique et de la tension de vapeur dans les conditions de température et de pression imposées au cours de l'évaporation. En général on attend donc que les films d'alliage présentent un gradient de concentration dans leur épaisseur, sauf dans le cas particulier de l'alliage **Pb**Bi dont les deux constituants ont sensiblement la même masse atomique et la même tension de vapeur dans les conditions d'évaporation.

(c) *Contrôle de la concentration et de l'homogénéité.* Dans le cas des alliages **Sn**In et **In**Bi, des expériences préalables ont montré que, si l'on recueille sur des supports différents le produit du début et de la fin de l'évaporation, on obtient deux films qui ont des propriétés différentes (Tableau 1). Mais le produit global de l'évaporation présente des caractéristiques intermédiaires, et ses propriétés supraconductrices (largeur de transition en champ de l'ordre du pour cent et en température de l'ordre de quelques 10^{-2} °K) montrent qu'il est homogène. Nous en avons conclu que la diffusion se fait rapidement dans l'épaisseur du film, assurant ainsi la disparition du gradient de concentration initial.

Enfin, la mesure de la résistivité des alliages

Tableau 1. *Mise en évidence du gradient de concentration initial dans un alliage évaporé*

		$\mathbf{Sn}\mathrm{In}_{\mathrm{I}}$	$\mathbf{Sn}\mathrm{In}_{\mathrm{II}}$	$\mathbf{Sn}\mathrm{In}_{\mathrm{I+II}}$
	d_s	2600	8100	11000
$R = \frac{\rho_{Amb}}{\rho_{He}}$		2,42	65	4,8
	ρ_{He}	~8 μ Ωcm	0,18 μ Ωcm	3,2 μ Ωcm

Composition nominale de l'alliage : 6 pour cent at.
On remarquera le rapport de résistivité élevé du produit de la fin de l'évaporation, qui est donc pratiquement de l'étain pur. ($\mathbf{Sn}\mathrm{In}_{\mathrm{II}}$).

massifs à la température ambiante et à 4,2°K (DEUTSCHER,[14] BURGER et DEUTSCHER[15]) a permis d'utiles comparaisons avec les films évaporés à partir de ces alliages. (Tableau 2). L'accord est très bon dans le cas des alliages **In**Bi, il l'est moins pour les alliages **Sn**In, probablement à cause du caractère très anisotrope de la résistivité de Sn, et du fait de la texture très marquée des films minces de Sn (Axe *c* dans le plan du support).

(d) *Mesure de l'épaisseur des films.* Dans le cas des films évaporés sur support plan, cette mesure a été faite par méthode optique (Interféromètre Nomarski). La mesure de la résistance électrique à la température ambiante fournit une deuxième détermination, si la résistivité est connue. En fait dans le cas des films d'épaisseur supérieure au libre parcours moyen intrinsèque, la comparaison des deux méthodes permet une détermination à 10 pour cent près de la résistivité. Néanmoins, dans le cas de films très minces, il peut y avoir des différences considérables entre les déterminations optiques et résistives de l'épaisseur : la raison en est généralement une mauvaise nucléation du film.

Dans le cas de films évaporés sur support cylindrique, la mesure optique de l'épaisseur est difficile ; nous ne disposons donc que de la seconde détermination. La précision de la mesure repose sur celle avec laquelle la résistivité est connue. Celle de l'alliage massif de même concentration *nominale* n'ayant *à priori* qu'une valeur indicative, nous avons généralement déterminé celle-ci en mesurant le rapport des résistivités, soit R, à la

Tableau 2. Résistivités résiduelles de films minces et d'alliages massifs

	Films minces	Alliage massif
	SnIn	
c In pour cent at.		
2·5 pour cent at.	1,1 μ Ωcm ± 0,1	1,52 μ Ωcm ± 0,05
4 pour cent at.	2,2 μ Ωcm ± 0,2	2,5 μ Ωcm ± 0,07
6 pour cent at.	3,3 μ Ωcm ± 0,3	3,6 μ Ωcm ± 0,10
	InBi	
c Bi pour cent at.		
1 pour cent at.	1,9 μ Ωcm ± 0,3	1,8 μ Ωcm ± 0,05
2 pour cent at.	3,8 μ Ωcm ± 0,3	3,6 μ Ωcm ± 0,1

Application de la règle de Mathiessen à un film **AgAl** 10 *pour cent at.*

$R = \rho_{amb}/\rho_{He} = 1{,}15 \pm 0{,}01$

(1) *Règle de Mathiessen:* $\rho_{He} = (\rho_{ph})(R-1) \rightarrow \rho_{he} = 11\ \mu\ \Omega\text{cm} \pm 0{,}8\ \mu\ \Omega\text{cm}$

(2) *Mesure optique de l'épaisseur:* $d = 6.600\ \text{Å} \pm 400\ \text{Å} \rightarrow \rho_{he} = 12{,}5\ \mu\ \Omega\text{cm} \pm 1\ \mu\ \Omega\text{cm}$

La déviation à la règle de Mathiessen se trouve donc à l'intérieur des erreurs de measure.

température ambiante et à 4,2 °K, et en appliquant la règle de Mathiessen qui conduit à la relation :

$$\rho_{Amb} = \rho_{ph}\frac{R}{R-1}$$

où ρ_{ph} désigne la résistivité due à la diffusion des électrons par les phonons à la température ambiante, que l'on prend égale à la résistivité de la matrice pure à cette température. Cette façon de procéder est assez raisonnable. On said en effet que la règle de Mathiessen est généralement bien vérifiée (Bassewitz[16]), du moins quand à la température ambiante la diffusion par les phonons est prépondérante par rapport à la diffusion par les impuretés mises en solution : ce qui est le cas pour les alliages à base de Pb, Sn et In que nous avons utilisés. Cette condition n'étant pas remplie dans le cas des alliages **Ag**Al utilisés ($R \sim 1{,}2$), nous avons alors déposé simultanément un film plan témoin pour la détermination de la résistivité. On observera (Tableau 2) que la règle de Mathiessen se trouve en fait encore vérifiée aux erreurs de mesure près.

(e) *Problèmes posés par les films multicouches.* Un système de caches permet de produire à la fois le film multicouches et les différentes couches isolément. Les propriétés du film multicouches dépendent en effet étroitement des propriétés des différentes couches le composant (épaisseurs, résistivités) qu'il est nécessaire de pouvoir déterminer.

Les propriétés supraconductrices peuvent également être influencées par certains facteurs indésirables, susceptibles de masquer l'aspect fondamental des effets de proximité. Nous citerons :

(a) La diffusion intercouches ; elle peut modifier la composition des films en présence, et par conséquent toutes les propriétés supraconductrices—notamment température critique et champs critiques. De tels effets semblent avoir été mis en évidence expérimentalement (Rose–Innes[17]). Dans la pratique ils peuvent être évités soit en effectuant les évaporations sur support refroidi à très basse température (Hilsch[13]), soit en utilisant des métaux dont le diagramme d'équilibre ne montre ni composés intermétalliques, ni solutions solides (Hilsch[13]). C'est ce deuxième procédé que nous avons utilisé, en réalisant les couples **In**Bi/Zn, Pb/Cu, **Pb**Bi/Ag, **Pb**Bi/**Ag**–Al ; la stabilité dans le temps des caractéristiques de ces couples (pas de variation décelable des températures et champs critiques entre quelques minutes et 15 jours après l'évaporation), la largeur de la transition supraconductrice en champ nul (du même ordre que pour un monolame, soit quelques 10^{-2} °K) et d'une façon générale la reproductibilité des résultats tendent à confirmer dans ce cas l'absence de diffusion intercouches.

(b) *Le présence d'une couche d'oxyde* entre les films composant la multicouche peut détruire les effets de proximité. Nous avons en effet observé

que si l'on rétablit la pression atmosphérique pendant un court moment (10 mn) dans la cloche de l'évaporateur entre l'évaporation du film supraconducteur (**In**Bi) et celle du film normal (Zn), on n'observe plus d'effet de proximité.

(c) On sait que des effets de contrainte dus à une différence entre le coefficient de dilatation du film et celui du support peuvent entrainer de légères variations de la température critique. On sait également (Lacroix, communication privée) que cet effet est généralement réduit si l'on intercale entre le film et le support en verre une couche de SiO, probablement parce que l'on réduit ainsi l'état de contrainte du film étudié.

2. *Techniques de mesure*

(a) *Les différentes techniques propres à mettre en évidence la supraconductivité de surface.* Qualitativement, le tégument supraconducteur qui subsiste en champ parallèle jusqu'à H_{c3} présente les caractéristiques suivantes :

Résistance électrique nulle en courant faible.

Faible perméabilité (le tégument doit écranter un champ de radiofréquence de faible amplitude)

Densité d'état différente de la densité d'état à l'état normal.

On voit donc que toutes les techniques classiques, sauf la mesure d'aimantation qui est une mesure de volume, sont susceptibles de mettre en évidence la supraconductivité de surface. Nous les diviserons en deux catégories.

(α) *Mesures macroscopiques.* Ce sont les mesures de résistance et de perméabilité. Nous les appelons mesures macroscopiques car elles ne permettent pas d'analyser de façon détaillée les propriétés supraconductrices. En particulier, elles *ne permettent pas* à elles seules d'assurer qu'au dessus de H_{c2} il ne subsiste qu'un tégument supraconducteur superficiel (c'est-à-dire d'écarter le modèle filamentaire).

(β) *Mesures microscopiques.* Deux types de mesure ne sont de toute façon sensibles qu'aux propriétés de surface de l'échantillon : la mesure d'impédance de surface à très haute fréquence (l'épaisseur de peau à l'état normal étant généralement de l'ordre du micron)—la mesure de densité d'état par effet tunnel, qui ne "voit" le supraconducteur que sur une profondeur de l'ordre de la longueur de cohérence (typiquement 1.000 Å). Quand ces mesures indiquent le retour de l'échantillon à l'état normal, on n'est donc pas assuré que toute trace de supraconductivité ait également disparu en volume.

Un troisième type de mesure microscopique est la mesure de perméabilité fine à basse fréquence (typiquement quelques 100 kHz). Nous entendons par mesure fine le fait qu'on peut déceler une variation relative de l'ordre de 10^{-5}. Cette mesure est intéressante, car :

—elle permet d'analyser la pénétration du champ alternatif dans le tégument.

—si le tégument est supprimé sur l'une des faces d'un film mince (ce qu'on réalise en déposant sur cette face un métal normal), le champ alternatif pénètrera jusqu'au tégument de l'autre face pour une valeur du champ statique $H > H_c$ (si $0{,}418 < \kappa < 0{,}707$) ou $H > H_{c2}$ (si $\kappa > 0{,}707$). En effet, l'épaisseur de peau à l'état normal (de l'ordre de 100 μ) est largement supérieure à l'épaisseur des films étudiés ($d_s < 2\,\mu$). Nous verrons au Chapitre 4 que *cette expérience fournit une des preuves les plus directes de la supraconductivité de surface.*

(b) *Mesures résistives.* Afin d'éviter les effets de bord, nous avons étudié les transitions résistives en champ de films minces déposés sur supports cylindriques (en verre ordinaire, $\phi = 1$ cm, $L \sim 10$ cm). Les deux amenées de courant et les deux prises de potentiel (dimension des soudures $\sim \frac{1}{2}$ mm) sont disposées sur une même génératrice, les amenées de courant II' étant voisines (quelques mm) des prises de potentiel VV' (Fig. 5).

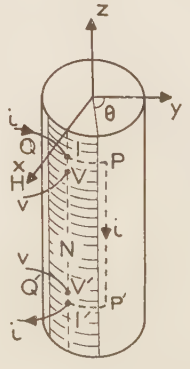

Fig. 5. Mesure résistive des champs critiques d'un film mince évaporé sur support cylindrique. II' : amenées de courant. VV' : prises de potentiel.

(α) *Mesure de H_{c2} et H_{c3}.* En champ parallèle croissant, le tégument doit disparaître uniformément à $H = H_{c3}$—on observe effectivement une variation rapide de la résistance, la largeur de la transition étant de l'ordre de quelques pour cent.

Mais en fait, la situation la plus intéressante est celle où la direction du champ magnétique est perpendiculaire à l'axe du cylindre, et contenue dans le plan défini par cet axe et les soudures.

En champ croissant, une zone normale apparaîtra à $H = H_{c2}$ là où le champ est perpendiculaire à la surface de l'échantillon, c'est-à-dire le long de la ligne des soudures. Le courant ira de I à I′ en cherchant à court-circuiter la région normale, c'est-à-dire qu'il empruntera des chemins *IPP′I′*. Pour qu'une différence de potentiel apparaisse effectivement entre V et V', il faut que la densité de courant en ces deux points ne soit pas négligeable : il faut donc que les prises de tension soient suffisamment voisines des amenées de courant.

Pour $H > H_{c2}$, la largeur de la zone normale va croître. Le champ critique est une fonction de l'angle θ que font entre eux la direction du champ et le plan tangent à la surface (Fig. 6) La largeur angulaire de la "bande normale" pour $H_{c2} < H < H_{c3}$ sera donc déterminée par la condition

$$H = H_{cr}(\theta)$$

Quand $H \to H_{c3}$, $\theta \to 0$; les zones supraconductrices centrées en T_1 et T_2 deviennent de plus en plus étroites, pour disparaître à $H = H_{c3}$: la différence de potentiel entre V et V' retrouve alors sa valeur caractéristique de l'état normal. (Fig. 7).

Cette géométrie permet donc de mesurer lors d'une seule transition en champ les deux champs critiques H_{c2} et H_{c3}.

Le point qu'il convient maintenant de discuter est le suivant : la taille des soudures, et l'imperfection de leur alignement, entrainent-elles des erreurs dans la détermination de H_{c2} et H_{c3}? La réponse est non. Ceci est évident pour H_{c3}, le tégument supraconducteur disparaissant en un endroit (génératrices T_1 et T_2) où il n'y a pas de soudure.

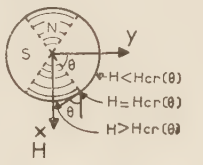

FIG. 6. Dépendance angulaire du champ critique. Le secteur hachuré correspond à la partie du film ramenée à l'état normal sous l'influence du champ $H = H_{cr}(\theta)$.

Par ailleurs, la résistance croît rapidement dès que $H > H_{c2}$.

Ceci indique que la largeur de la bande normale augmente alors rapidement : à une faible variation de H correspond une variation importante de θ. Ceci est confirmé par l'étude détaillée de $H_{cr}(\theta)$.

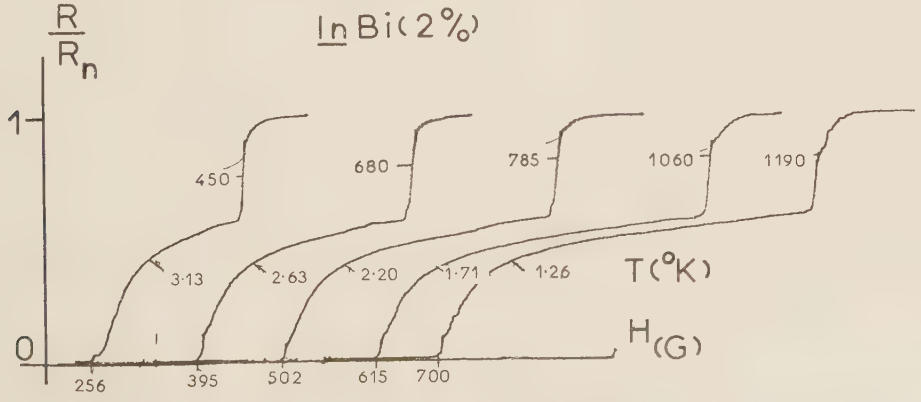

FIG. 7. Exemple de mesure des champs critiques par méthode résistive sur cylindre à différentes températures. $H_{cr}(\pi/2)$ et $H_{cr}(0)$ sont déterminés au cours d'une seule transition en champ.

(Chapitre 3.) Dans ces conditions, la taille et l'alignement imparfait des soudures ne peuvent provoquer d'erreur sensible sur la détermination de H_{c2}.

(β) *Mesure de* $H_{cr}(\theta)$. En généralisant l'argument précédent, on voit que la forme de la courbe $R/R_n = f(H)$ entre H_{c2} et H_{c3} (Fig. 7) est liée à la dépendance angulaire de $H_{cr}(\theta)$. Mais la valeur de R/R_n n'est pas liée de façon simple à la largeur de la bande normale. Aussi la forme de cette courbe ne peut-elle fournir que des informations qualitatives : à savoir que $(dH_{cr}(\theta)/d\theta)$ semble fini à $\theta = 0$, et faible ou nul à $\theta = \pi/2$.

Nous pouvons en principe mesurer $H_{cr}(\theta)$ en positionnant la ligne des soudures à un angle $(\pi/2)-\theta$: la première apparition de résistance se produira alors à $H = H_{cr}(\theta)$ (Fig. 8). Mais cette

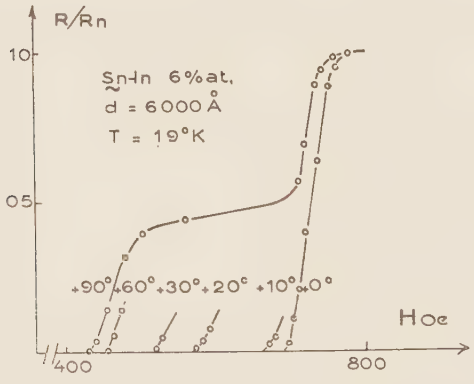

Fig. 8. Mesure résistive sur cylindre des transitions en champ pour différentes orientations du champ magnétique.

fois-ci la largeur angulaire de la ligne des soudures θs n'est plus négligeable: au voisinage de $\theta = 0$, cette méthode donnera nécessairement $H_{cr}(\theta) = H_{cr}(0) = H_{c3}$ pour $-\theta s < \theta < \theta s$. C'est ce qu'on observe expérimentalement (Fig. 9).

(γ) *Effet tunnel.* L'effet tunnel fournit une meilleure méthode de mesure de $H_{cr}(\theta)$.

Les jonctions utilisées sont du type Al–Al_2O_3–K (Pour un exposé détaillé des méthodes de réalisation de ces jonctions, voir Guyon[11]). On se place à une valeur donnée de V, et on mesure $\Delta I = f(H)$ (Fig. 10). Quand $H \to H_{cr}(\theta)$, $\Delta I \to 0$. La courbe $\Delta I = f(H)$ présente en général une partie linéaire sur un assez large intervalle de champ au voisinage de $H_{cr}(\theta)$, suivi d'une queue de transition. L'extrapolation de la partie linéaire fournit une détermination de $H_{cr}(\theta)$. La queue de transition observée est sans doute due à la transition résistive du film supraconducteur, qui modifie la répartition des équipotentielles, et donc la résistance apparente de la jonction à l'état normal.

(δ) *Mesure macroscopique de perméabilité.* En superposant au champ statique H un champ alternatif de faible amplitude h, et en mesurant la

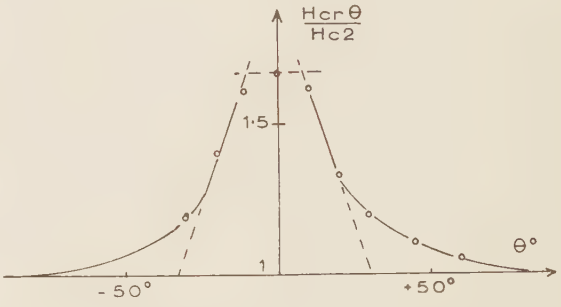

Fig. 9. Dépendance angulaire du champ critique, déterminée par mesure résistive sur cylindre.

f.e.m.E recueillie aux bornes d'une bobine réceptrice enroulée autour de l'échantillon, on réalise une mesure simple de perméabilité. Le champ alternatif h est fourni par un bobinage d'une centaine de spires alimenté par un générateur basse fréquence : ce champ a une amplitude de l'ordre de 10^{-1} Oe. (Fig. 11).

Quand le champ statique H est parallèle à l'axe de l'échantillon, on observe une augmentation brutale de E à $H = H_{c3}$ (Fig. 12).

Quand H est perpendiculaire à l'axe du cylindre, cette variation se produit pour $H = H_{c2}$, le flux s'engouffrant alors par les bandes normales à l'intérieur du cylindre (Fig. 13). Quand $H < H_{c2}$, le film est certainement percé par le champ statique à $\theta \sim \pi/2$. Mais ces trous ont un diamètre trop faible ($\sim \xi$) pour que le flux alternatif puisse pénétrer à l'intérieur du cylindre. Pratiquement, E reste constant jusqu'à $H = H_{c2}$.

(ϵ) *Mesure microscopique de perméabilité.* Selon la technique développée par Schawlow,[18] on mesure la fréquence de résonance ν d'un circuit LC, la self L étant constituée d'une bobine entourant l'échantillon. A une variation ΔL de la

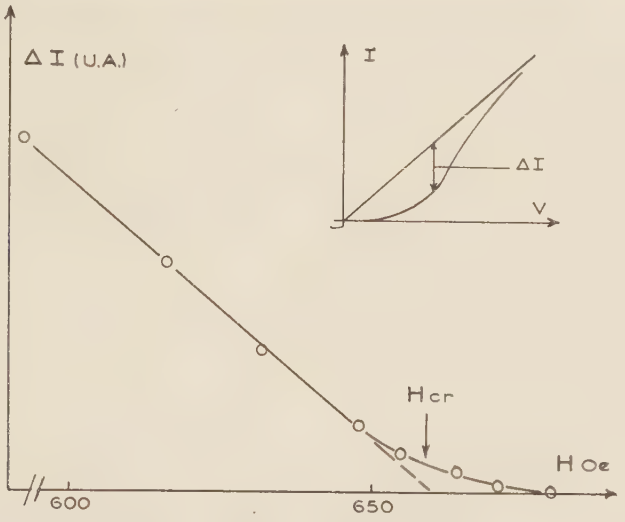

FIG. 10. Mesure de champ critique par effet tunnel.

self correspond une variation $\Delta\nu$ de la fréquence telle que

$$-\frac{\Delta\nu}{\nu_0} = \frac{1}{2}\frac{\Delta L}{L_0} \quad \text{où} \quad \nu_0 = \frac{1}{\sqrt{(L_0)C}}$$

Dans nos expériences, nous avons généralement choisi C et L_0 de façon à avoir 200 kHz $< \nu_0 <$ 300 kHz.

La fréquence étant mesurée par un fréquencemètre digital, on voit qu'on peut en principe mesurer des variations relatives de fréquence de l'ordre de 10^{-5}, à condition que l'oscillateur ait une stabilité suffisante—ce que l'on obtient dans la pratique en utilisant une capacité ayant un faible coefficient de température (condensateur en mica argenté, coefficient de température $<10^{-5}$).

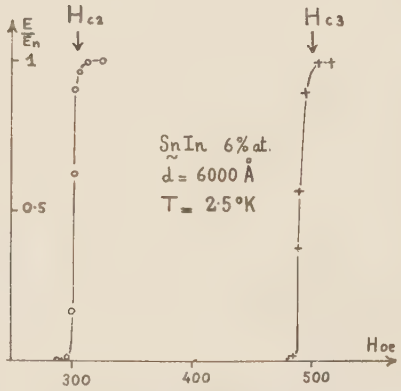

FIG. 12. Détermination de H_{c2} et H_{c3} par mesure de perméabilité.

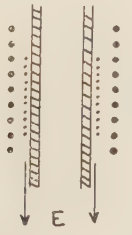

FIG. 11. Mesure de perméabilité á l'aide d'une bobine excitatrice et d'une bobine réceptrice.

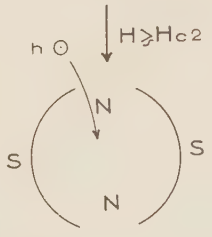

FIG. 13. Pénétration du champ de mesure h à l'intérieur du cylindre pour un champ appliqué perpendiculaire à l'axe du cylindre $H > H_{c2}$.

Que les variations de fréquence soient dues à une variation de la profondeur de pénétration en température ou en champ, on peut toujours considérer qu'elles sont proportionnelles à la variation d'une profondeur de pénétration effective Λ

$$\Delta\nu = A\Delta\Lambda$$

La valeur de la constante A peut en principe être déterminée à partir des facteurs géométriques du montage (rayon du cylindre r_0 et de la bobine r_i).

$$A = \frac{\nu_0 r_0}{r_{i2} - r_{02}}$$

Mais dans la pratique, cette détermination est délicate car les erreurs faites sur les mesures de r_0 et r_i ont une influence d'autant plus grande sur la précision finale du résultat, que r_i et r_0 sont plus voisins—c'est-à-dire que le système est plus sensible. On peut néanmoins obtenir ainsi un ordre de grandeur.

$$A \sim 10^{-2}\, hz/\text{Å}$$

Nous verrons en fait dans le Chapitre 4 qu'une méthode indirecte—mais plus précise—permet de déterminer A.

Les mesures de fréquence présentent quatre aspects :

(a) $\Delta\nu = f(T)$ en champ statique nul. Dans ce cas, $\Delta\Lambda = \Delta\lambda$, variation de la profondeur de pénétration en champ faible. Cette mesure ne donne la valeur absolue de λ que si la loi de variation $\lambda(T)$ est connue.

(b) $\Delta\nu = f(H)$ à température constante. Dans ce cas, l'interprétation des mesures est plus délicate. Nous nous intéressons évidemment au cas où λ présente une variation en champ : la valeur de la self dépend alors de la valeur instantanée du champ de radiofréquence h—et donc du temps. Dans ces conditions, la réponse du circuit est en général non linéaire—c'est-à-dire qu'il y a génération d'harmoniques. Mais la fréquence mesurée ne dépend que de la réponse linéaire du circuit, (du moins tant que λ est une jonction continue de H)—qu'il faut calculer dans chaque cas particulier. Ce point est discuté en détail dans le Chapitre 4.

(c) Cet oscillateur permet également de mesurer températures critiques et champs critiques supérieurs.

La Fig. 14 représente la dépendance en champ de l'amplitude des oscillations caractéristiques de l'état supraconducteur et de l'état normal (ces dernières peuvent ne pas exister si le coefficient de surtension du circuit Q est faible : cas d'un film épais et bon conducteur). La disparition des oscillations supraconductrices se produit pour une certaine valeur du champ, que nous convenons de

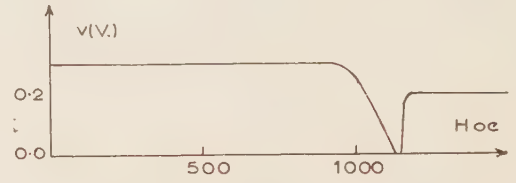

FIG. 14. Mesure de perméabilité par la méthode de Schawlow : variation de la tention V relevée aux bornes de la bobine de mesure en fonction du champ appliqué H.

prendre pour champ critique supérieur. Cette définition est un peu arbitraire, elle se justifie parce que :

La largeur de transition (intervalle de champ à l'intérieur duquel l'oscillateur ne fonctionne pas) est faible (quelques pour cent)

Le champ critique supérieur est ainsi défini de façon très précise car la disparition des oscillations supraconductrices se produit brusquement.

(d) Comme nous l'avons signalé en 2, la forme des courbes $\nu(H)$ permet de distinguer les champs critiques des deux faces d'un film, quand ils sont différents (celui de la face extérieure devant être inférieur à celui de la face intérieure). La pénétration du champ alternatif se fait alors en deux étapes distinctes, ce qui se traduit par une discontinuité de la pente de la courbe $\nu(H)$ pour une valeur du champ égale au champ critique de la face extérieure (Fig. 15).

3. *Champs magnétiques*

Dans les situations suivantes : cylindres en champ perpendiculaire, ou échantillons plans, le champ utilisé est celui d'un électro-aimant Beaudouin. Le diamètre des pièces polaires (10 cm) n'est pas très grand devant leur écartement, ce qui oblige à un positionnement assez précis des échantillons de grande dimension (cylindres). On a néanmoins vérifié dans ce cas que

l'homogénéité du champ était suffisante (de l'ordre du pour cent) sur la longueur voule ($II' \sim 2$ à 3 cm).

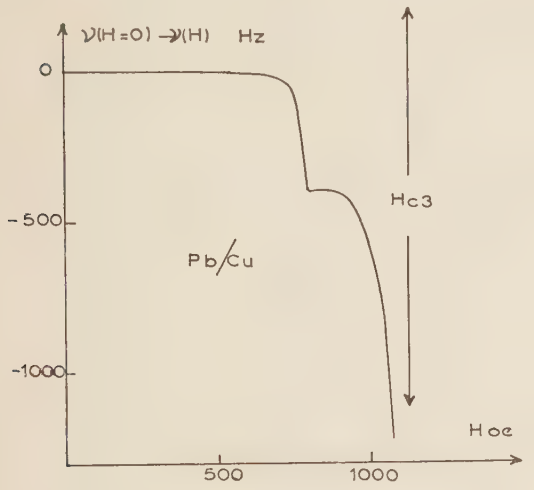

FIG. 15. Mesure de perméabilité par le méthode de Schawlow : variation de la fréquence de résonance en fonction du champ appliqué.

Pour les mesures sur cylindres en champ parallèle, le champ est fourni par une bobine en cuivre que nous avons construite. Ses dimensions ($\phi_i = 4$ cm, $\phi_{ext} = 6{,}5$ cm, $L = 30$ cm) assurent une homogénéité meilleure que 1 pour cent sur une longueur de 8 cm. Cette bobine, placée dans le Dewar à azote entourant le cryostat à hélium, présente à la température de l'azote une résistance de 1 Ω.

Le champ obtenu est de 100 Oe/amp. Le champ maximum fourni par la bobine est de 3.000 Oe : la résistance de la bobine commence alors à croître par échauffement, et le courant diminue—la consommation d'azote devenant en même temps très importante.

4. *Cryogénie*

Nous avons utilisé un cryostat à He_4 (simple bain) dont la seule particularité est d'être muni d'une partie centrale mobile ; on en trouvera une description détaillée dans la référence (DEUTSCHER[14]).

CHAPITRE 3

1. *Champs critiques parallèles et perpendiculaires de monolames de deuxiéme espéce*

Nous avons mesuré à l'aide des différentes techniques décrites ci-dessus les champs critiques parallèles $H_{\|}$ et perpendiculaires $H_{\perp}$ (mesures résistives sur cylindres) d'alliages sales ($l \ll \xi_0$) de deuxième espèce (principalement **Sn**In, mais également **Pb**Bi, **In**Bi) sous forme de films minces en fonction de l'épaisseur (1500 Å $< d_s < 6000$ Å) de ces films et de la température. Les résultats peuvent être analysés de différentes manières.

(a) *Représentation* $Hcr = f(T)$ Sur la Fig. (16) sont portés en fonction de la température réduite $t = T/T_c$ les champs critiques $H_{\|}$ et $H_{\perp}$ de quatre films minces **Sn**In 6 pour cent at. de différentes épaisseurs. Dans tous les cas, $H_{\perp} \sim (1-t)$ au voisinage de $t = 1$. Le comportement de $H_{\|}$ dépend de l'épaisseur du film : pour le plus épais $d_s = 6000$ Å, $H_{\|}$ varie comme $H_{\perp}$, pratiquement sur tout l'intervalle de température. Pour $d_s = 4500$ Å, on constate un légar renflement del a courbe près de $t = 1$, le comportement aux basses températures étant le même que pour $d_s = 6000$ Å. Pour $d_s = 3000$ Å, ce renflement occupe un intervalle de température appréciable. Enfin, pour $d_s = 1600$ Å, on ne retrouve plus, même aux plus basses températures atteintes, le comportement des films épais ; la variation près de T_c est nettement en $(1-t)^{1/2}$ (Fig. 17) comme le prévoit la théorie de Ginsburg–Landau dans la limite des films minces.

La relation (2, 12) permet d'obtenir une valeur de la profondeur de pénétration en champ faible à partir des mesures de champ critique $H_{\|}$ dans ce domaine de température (Tableau 3). Nous avons également mesuré la valeur de cette profondeur de pénétration directement sur différents alliages **Sn**In (Tableau 4), suivant la méthode décrite au Chapitre 2. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de PIPPARD,[17] mais supérieurs d'environ 30 pour cent aux prévisions théoriques de MILLER.[19]

A partir des valeurs des champs critiques perpendiculaires, nous pouvons calculer ξ_T à toute température :

$$H_{\perp} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_T{}^2}$$

Ces valeurs de ξ_T nous intéressent pour deux raisons.

(a) près de T_c, Ginsburg–Landau prévoient que

$$\xi_T = 0{,}85(\xi_0 l)^{1/2}(1-t)^{-1/2} \qquad (3.1)$$

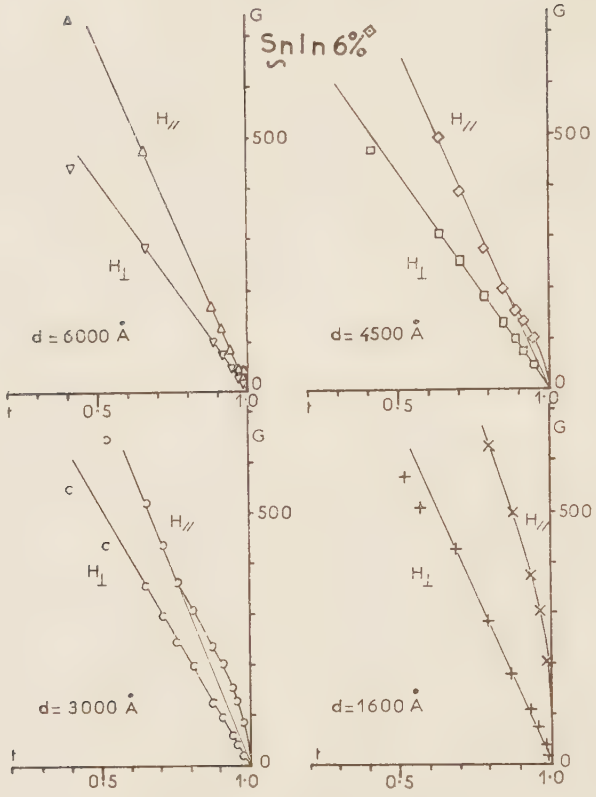

FIG. 16. Variation des champs critiques parallèles $H_{\parallel}$ et perpendiculaires $H_{\perp}$ en fonction de la température réduite $t = T/T_c$, pour des films de différentes épaisseurs.

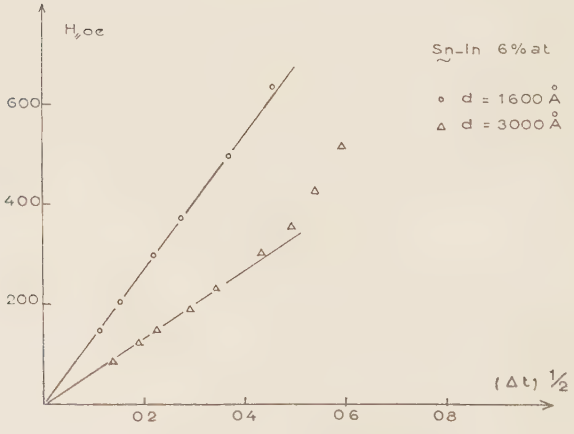

FIG. 17. Variation du champ critique parallèle en fonction de la température pour des films minces au voisinage de leur température critique. La variation est linéaire en fonction de $(\Delta t)^{1/2}$ quand $\xi_T > d$.

Tableau 3

d	l	$(\xi_0 l)^{1/2}$ theor	$(\xi_0 l)^{1/2}$ exp	$\lambda_{L_p}(0)(\xi_0/l)^{1/2}$ theor	$\lambda_{L_p}(\xi_0/l)$exp
6000 Å	210	695	720		
4500 Å	300	835	730		
3000 Å	240	740	655	1085	1150
1600 Å	200	680	580	1190	1350

$\lambda(T)$ et $\xi(T)$ sont définis par : $\lambda(T) = 0{,}62\ \lambda_{L_p}(0)(\xi_0/l)^{1/2}(1-t)^{-1/2}$
$\xi(T) = 0{,}85(\xi 0 l)^{1/2}(1-t)^{-1/2}$
Toutes les longueurs sont données en Å.

Tableau 4. *Profondeurs de pénétration dans les alliages* **Sn**–In

% at. In	0	2,5	4	6
$\lambda(0)$	700 Å ± 100 Å	1060 Å ± 100 Å	1170 Å ± 100 Å	1500 Å ± 150 Å

Les valeurs de $H_\perp$ près de $t = 1$ permettent donc une détermination de $(\xi_0 l)^{1/2}$, que l'on peut comparer avec celle déduite des valeurs de ξ_0 et de l (Tableau 3).

L'accord est bon pour les films épais, mais pour les films minces $(\xi_0 l)_{\text{exp}} < (\xi_0 l)_{\text{th}}$: les valeurs des champs critiques perpendiculaires sont affectées par l'épaisseur. Ceci est inattendu, puisque nous sommes toujours dans la limite $l \ll d$. Il est possible d'incriminer une mauvaise nucléation du film lors du dépôt : le champ appliqué n'est pas alors partout perpendiculaire à la surface du film ; le champ critique mesuré est compris entre H_{c2} et H_{c3}.

(b) En comparant les valeurs de ξ_T à l'épaisseur des différents films il apparaît clairement que le comportement du film le plus épais est caractéristique du cas où $d_S > \xi_T$, alors que pour le plus mince on a $d_S \gtrsim \xi_T$ sur un large intervalle de température (Tableau 5). A ce stade, il apparaît donc déjà, au moins qualitativement, que c'est le paramètre d_S/ξ_T qui gouverne la forme de la courbe $H_\parallel = f(t)$. Ainsi la courbe $H_\parallel(t)$ pour $d_s = 1600$ Å est essentiellement un grossissement à forte échelle de la courbe $H_\parallel(t)$ pour $d_s = 6000$ Å au voisinage immédiat de $t = 1$.

Remarque : la variation en $(1-t)$ de $H_\perp$ s'étend sur un large intervalle de température. Ceci ne signifie pas que la théorie originale de Ginsburg–Landau, et donc les expressions de à et β, soient valables dans tout cet intervalle. En fait DE GENNES[9] a calculé α à toute température (et donc $H_\perp = H_{c2}$, ou encore ξ_T). En définitive H_{c2} ne dépend que de T, T_c et du coefficient de diffusion D_S.* On peut donc déduire D_S* des mesures de champ critique : c'est pratiquement ce que nous avons fait en *a*).

Tableau 5. $\xi(T)$ Å *pour différents films* **Sn**In

t \ d_S	6000 Å	4500 Å	3000 Å	1600 Å
0,95	2800	2850	2460	2220
0,9	1970	1980	1730	1560
0,8	1400	1400	1250	1100
0,7	1130	1120	1020	900
0,6	990	1000	900	830
0,5	900	910	835	755
0,4	835	850	780	700

(b) *Représentation* $H_\parallel/H_\perp = f(T)$. Centrons maintenant notre attention sur le comportement de $H_\parallel/H_\perp$. La Fig. (18) montre que :

$H_\parallel/H_\perp$ est pratiquement constant pour $d_s = 6000$Å et égal à 1,7, sauf au voisinage immédiat de $t = 1$ où l'on constate une légère augmentation.

A l'opposé, pour $d_s = 1600$ Å $H_\parallel/H_\perp > 1{,}7$ à toute température.

* $D_S \sim \frac{1}{3} V_F l$.

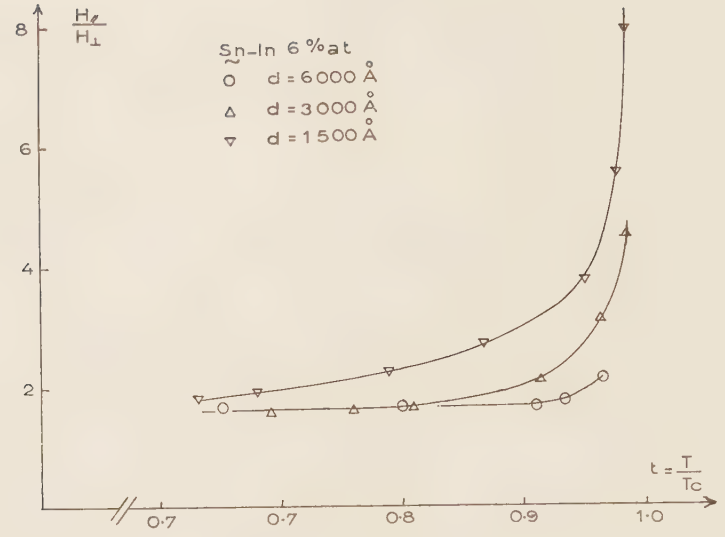

FIG. 18. Variation du rapport $H_{\parallel}/H_{\perp}$ en fonction de la température pour des films de différentes épaisseurs. Ce rapport dépend de la température tant que $d/\xi_T < 3$. (A haute température, $d/\xi_T < 1$).

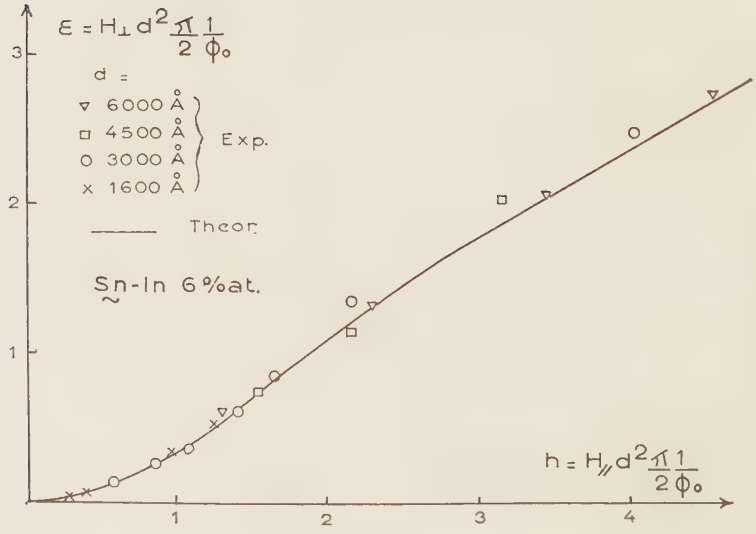

FIG. 18b. Confirmation expérimentale de la courbe universelle $\epsilon(h)$. Les mesures effectuées à différentes températures, montrent que cette courbe est valable á toute température pour des films sales "locaux".

Pour les films d'épaisseur intermédiaire, on a $H_{\parallel}/_{\perp} \sim 1{,}7$ à basse température, mais des valeurs sensiblement supérieures près de T_c.

On sait que pour un supraconducteur sale de deuxième espèce semi infini $H_{\parallel}/H_{\perp} = 1{,}7$ *à toute température* (DE GENNES[9]). Le fait que nos expériences mettent en évidence une variation de ce rapport en fonction de la température pour des films d'épaisseur finie n'est pas en contradiction avec la théorie, bien au contraire : il signifie que selon la valeur du rapport d_S/ξ_T, le film est, ou non, équivalent à un milieu semi infini, du point de vue de la supraconductivité de surface. On sait par exemple que dans la limite $d_S \ll \xi_T$, Ginsburg–Landau prévoient que

$$\frac{H_{\parallel}}{H_{\perp}} = \sqrt{12}\,\frac{\xi_T}{d} = \frac{\sqrt{12}}{\kappa}\,\frac{\lambda_T}{d} \qquad (3.2)$$

en accord avec l'expérience (Fig. 16 et 17).

(c) *Coordonnées réduites.* Tous les résultats expérimentaux peuvent être regroupés sous la forme d'un seule courbe universelle.

En effet, nous avons déjà vu que dans la limite $d_S \ll \xi_T$, les quantités $\epsilon = H_{\perp} d^2(\pi/2\phi_0)$ et $h = H_{\parallel} d^2(\pi/2\phi_0)$ étaient liées par la relation

$$h^2 = 3\epsilon$$

Par ailleurs, dans la limite des films épais $d_S \gg \xi_T$

$$\frac{h}{\epsilon} = \frac{H_{\parallel}}{H_{\perp}} = 1{,}69$$

Pour $d_S \sim \xi_T$, il existe également une relation universelle (c'est-à-dire indépendante du supraconducteur considéré, de son libre parcours moyen, et de la température) entre ϵ et h. La courbe théorique $\epsilon(h)$ a été donnée par SAINT-JAMES et DE GENNES,[1] généralisant ainsi le calcul de H_{c3} pour toute valeur du rapport d_S/ξ_T. Grâce à la méthode que nous avons choisie (étudier quelques échantillons d'épaisseurs différentes en faisant varier la température), nous avons pu décrire entièrement cette courbe expérimentalement (Fig. 18b). On remarquera que les points expérimentaux relatifs aux différents échantillons occupent des parties de la courbe qui se recouvrent largement. L'échantillon $A_{(6000\ \text{Å})}$ donne surtout des points pour les fortes valeurs de $h(d_S/\xi_T > 1,\ h/\epsilon \sim 1{,}7)$ tandis que $D_{(1{\cdot}600\ \text{Å})}$ donne surtout les points pour h petit ($d_S/\xi_T < 1,\ h^2 \sim 3\epsilon$)—l'échantillon $C_{(3000\text{Å})}$ permettant à lui seul de décrire la quasi-totalité de la courbe. L'ensemble de nos mesures confirme entièrement la courbe théorique.*

Nous terminerons cette partie de notre étude par deux remarques :

(a) *Du point de vue expérimental*, la technique de mesure résistive utilisée est remarquablement bien adaptée à cette étude : en effet, les champs critiques $H_{\perp}$ et $H_{\parallel}$ sont déterminés lors d'une seule transition en champ. On est donc assuré qu'ils correspondent bien à une même température, ce qui est la seule condition expérimentale importante à assurer, la température n'intervenant pas explicitement dans la relation $\epsilon(h)$.

(b) *Du point de vue théorique*, la continuité de la courbe $\epsilon(h)$ ne doit pas faire oublier qu'elle recouvre deux situations très différentes :

Pour $h < 1{,}6$, la nucléation de l'état supraconducteur en champ parallèle se fait au centre du spécimen ($x_0 = 0$). Physiquement, on peut dire que le film est alors trop mince pour contenir une ligne de vortex.

Pour $h > 1{,}6$, $x_0 \neq 0$, la nucléation se fait en surface.

Pour $x_0 \neq 0$, les solutions $f(x)\, e^{iky}$ relatives aux deux faces du film ont même module, mais des k de signes opposés. La solution physique est une combinaison linéaire de ces deux solutions. Elle s'annule donc périodiquement : on a des lignes de vortex dans le plan médian de l'échantillon.

Nous allons voir que la différence entre ces deux comportements apparaît de façon plus spectaculaire quand on étudie la dépendance angulaire du champ critique.

2. *Dépendance angulaire du champ critique de monolames de deuxième espèce*

Alors que la question du champ critique d'un film d'épaisseur $d_S \sim \xi_T$. a été assez vite résolue tant du point de vue théorique qu'expérimental, les problèmes soulevés par la dépendance angulaire de ce champ se sont révélés plus difficiles.

(a) *Résultats préliminaires.* La première approche théorique est due à TINKHAM[20] qui a traité le

* En particulier, $H_{\parallel}/H_{\perp}$ atteint la valeur caractéristique d'un milieu semi-infini (1,69) dès que $d_S \gtrsim 2{,}5\ \xi_T$. Ceci démontre que l'épaisseur du tégument qui apparait au champ $H = H_{c3}$ est bien de l'ordre de ξ_T.

cas $d_S \ll \xi_T$. Partant de l'équation Ginsburg-Landau linéairisée :

$$\left(-i\hbar\nabla - \frac{2\pi}{\phi_0}A\right)^2 \psi = \frac{1}{{\xi_T}^2}\psi \qquad (3.3)$$

et prenant pour expression du potentiel vecteur

$$Ay = H(x\cos\theta - z\sin\theta)\begin{cases} ox \perp \text{surface} \\ H \text{ dans } xoz \end{cases} \qquad (3.4)$$

il suppose $\psi(x, z) = f(z)$ dans la limite $d_S \ll \xi_T$, et aboutit ainsi à la relation

$$\left(\frac{2\pi}{\phi_0}H\right)^2 \frac{{d_s}^2}{12}\cos^2\theta + \frac{2\pi}{\phi_0}H\sin\theta = \frac{1}{{\xi_T}^2} \qquad (3.5)$$

qui peut encore s'écrire, en introduisant $H_{\parallel} = \sqrt{(24)}H_{cb}\lambda/d$, $H_{\perp} = (\phi_0/2\pi{\xi_T}^2)$:

$$\left(\frac{H_{cr}(\theta)\cos\theta}{H_{\parallel}}\right)^2 + \frac{H_{cr}(\theta)\sin\theta}{H_{\perp}} = 1 \qquad (3.6)$$

Cette relation est effectivement bien vérifiée par l'expérience dans la limite des films très minces. (White et Tinkham[21]). Qualitativement, elle indique que la pente de $H_{cr}(\theta)$ est finie au voisinage de $\theta = 0$, et que la dépendance angulaire est faible au voisinage de $\theta = \pi/2$. Remarquons qu'au voisinage de $\theta = 0$, la relation 3.6 prend la forme :

$$\left(\frac{1}{H}\frac{dH}{d\theta}\right)_{\theta=0} = -\frac{1}{2}\frac{H_{\parallel}}{H_{\perp}} = -\sqrt{3}\frac{\xi_T}{d_s} \qquad (3.7)$$

Pour des épaisseurs d_s non négligeables devant ξ_T, on ne peut plus supposer $\psi(x, z) = f(z)$, puisque ψ peut présenter une certaine variation dans l'épaisseur du film. Dans ce cas, Tinkham[22] introduit la fonction d'essai :

$$\psi(x, z) = [1 + cz\sin(\pi/d_s)x]\exp(-\beta z^2) \qquad (3.8)$$

qui satisfait bien à la condition $\partial\psi/\partial x = 0$ pour $x = \pm d_s/2$, et où c est un paramètre qui sera ajusté à l'aide d'un calcul variationnel. Tinkham aboutit ainsi au résultat

$$\left(\frac{1}{H_{\parallel}}\frac{dH}{d\theta}\right)_{\theta=0} = -\frac{\sqrt{(3)}\xi_T}{d_s}\left[1 - \frac{1}{5}\frac{{d_s}^2}{{\xi_T}^2}\right] \qquad (3.9)$$

ce qui indique que la pente initiale devient moins prononcée que ne l'indique (3, 7) quand d_s n'est plus négligeable devant ξ_T.

Dans le cas de la supraconductivité de surface, $d_S \gg \xi_T$, la situation se complique singulièrement. En effet, le tégument superficiel ne peut être traité comme un film d'épaisseur $\xi\tau$, par exemple en utilisant 3, 9, car ce tégument n'a plus une épaisseur uniforme quand le champ n'est pas parallèle à la surface. En prenant une fonction d'essai

$$\psi \sim \exp(-\alpha x^2 - \beta z^2)$$

Tinkham a trouvé par un calcul variationnel que

$$\left(\frac{1}{H}\frac{dH}{d\theta}\right)_{\theta=0} = -1{,}27$$

en bon accord avec Hart et Swartz[23] et le groupe d'ORSAY[24] (Burger *et al.*[25])

Ces résultats préliminaires devaient être confirmés et complétés d'une part par le calcul de Saint-James, d'autre part par nos expériences.

(b) *Calcul de Saint-James.* De même que Tinkham dans son calcul variationnel, Saint-James considère l'équation linéarisée de Ginsburg-Landau à deux dimensions

$$-\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} - \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \left[i\frac{\partial}{\partial y} - hx\cos\theta + hz\sin\theta\right]^2\psi = \epsilon\psi \qquad (3.10)$$

Posant $\psi = \exp ik\sqrt{h}\cos\theta y \cdot \phi(x, z)$ et $\xi = x\sqrt{h}$, $\eta = z\sqrt{h}$, (3.10) s'écrit :

$$-\frac{\partial^2\phi}{\partial\xi^2} - \frac{\partial^2\phi}{\partial\eta^2} + [(k-\xi)\cos\theta - \eta\sin\theta]^2\phi = E\phi \qquad (3.11)$$

On voit qu'en négligeant le potentiel perturbateur

$$V = 2(k-\xi)\cos\theta\eta\sin\theta$$

les solutions de (3.11) sont des combinaisons linéaires des solutions de deux équations différentielles indépendantes à une variable

$$\begin{aligned} -\frac{d^2f}{d\xi^2} + (k-\xi)^2\cos^2\theta f &= E'f \\ -\frac{d^2g}{d\eta^2} + \eta^2\sin^2\theta g &= E''g \end{aligned} \qquad (3.12)$$

Saint-James détermine donc E par un calcul de perturbation, qui donne exactement

$$\left(\frac{1}{h_0}\frac{dh}{d\theta}\right)_{\theta=0} = f(h) \text{ où } h_0 = H_{\parallel} d_s^2 \frac{\pi}{2\phi_0}.$$

(Fig. 19).

(c) *Déterminations expérimentales.* Comme nous l'avons indiqué au Chapitre 2, nous avons utilisé pour ces déterminations la technique de l'effet tunnel. (Alliages supraconducteurs étudiés : **Sn**In 6 pour cent at et **Pb**Bi 5 pour cent at).

Les mesures ont porté sur un grand nombre d'échantillons. Nous n'avons analysé et exploité ces mesures que quand :

(α) Les queues de transition étaient raisonablement peu prononcées.

(β) La valeur des champs critiques parallèles et perpendiculaires était en accord avec les déterminations optiques d'épaisseur.

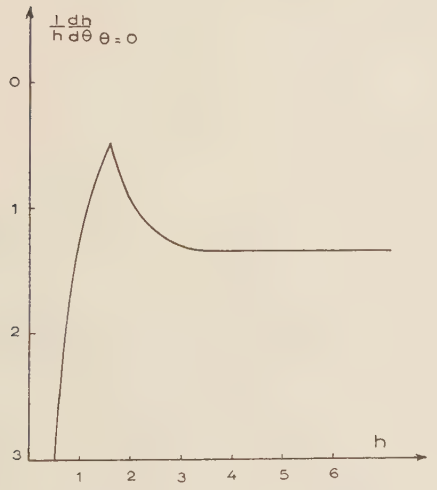

FIG. 19. Courbe théorique donnant la pente initiale de $h(\theta)$ en fonction de $h = H_{\parallel} d^2 (\pi/2)(1/\phi_0)$.

Ce second critère appelle un commentaire. Nous avons montré ci-dessus comment, à partir des mesures de l'épaisseur du film d_s, de $H_{\parallel}(T)$et de $H_{\perp}(T)$, on peut vérifier la courbe théorique $\epsilon = f(h)$ (en variant la température T). Inversement à l'aide de la courbe $\epsilon = f(h)$ maintenant reconnue exacte, on peut déterminer d_s à partir des mesures de $H_{\parallel}$ et $H_{\perp}$. En effet, pour toute valeur de $H_{\parallel}/H_{\perp} = h/\epsilon > 1{,}7$, il y a une correspondance biunivoque entre la valeur de ce rapport d'une part, et les valeurs de ϵ et h d'autre part. On calcule ainsi d à différentes températures. Si l'on trouve une valeur constante et égale, aux erreurs de mesure près, à la détermination optique de d_s, on peut estimer que les ambigüités dues aux difficultés expérimentales mentionnées ci-dessus se trouvent complètement levées. Le Tableau (6) montre un exemple d'un telle vérification.

Tableau 6

T	$H_{\perp}$	$\frac{H_{\parallel}}{H_{\perp}}$	ϵ	$d = \frac{2\phi_0}{\pi}\frac{\epsilon^{1/2}}{H_{\perp}}$
3,736	26	7,3	0,055	1650
3,586	67	4,25	0,17	1780
3,362	133	2,73	0,41	1960
3,219	166	2,52	0,50	1950
2,911	250	2,13	0,69	1880
2,632	316	1,95	0,85	1845
2,447	359	1,86	0,95	1900

Les mesures optiques et résistives de l'épaisseur donnent $d_s = 1900$ Å ± 100 Å.

Cette discussion étant faite, voyons maintenant les résultats.

(a) *Dépendance angulaire en fonction de la température pour des films de différentes épaisseurs.* De même que pour les mesures des champs critiques parallèles et perpendiculaires, nous avons à la fois fait varier l'épaisseur des films étudiés et la température, pressentant que la dépendance angulaire du champ critique supérieur devait être également fonction du rapport d_S/ξ_T.

Sur la Fig. (20) nous avons porté la variation de $(H_{cr}(\theta) - H_{\perp})/(H_{\parallel} - H_{\perp})$ pour un film **Pb**Bi ($d_s = 6000$ Å) à $T = 4{,}20$°K et $T = 1{,}6$°K. On voit que la dépendance angulaire est la même à ces deux températures.

La Fig. (21) donne les résultats pour un film **Sn**In ($d_s = 1900$ Å) à différentes températures. Contrairement au cas précédent, il apparaît ici que la dépendance angulaire est fonction de la température. En particulier, quand la température décroît la pente initiale de cette dépendance angulaire décroît d'abord pour croître ensuite (en valeur absolue).

La Fig. (22) montre un résultat analogue (**Sn**In, $d_s = 3000$ Å). Mais cette fois-ci la pente initiale

est minima pour une autre valeur de la température.

Qualitativement, ces résultats montrent bien que la dépendance angulaire est fonction de d_S/ξ_T (et non de la valeur absolue de la température, par exemple).

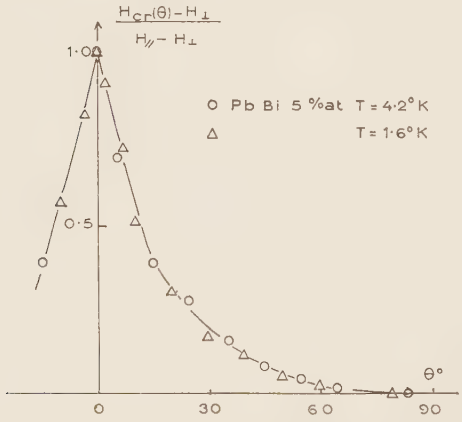

FIG. 20. Dépendance angulaire du champ critique supérieur. Pour ce film épais ($d_s/\xi_T \sim 10$), la dépendance angulaire est indépendante de la température.

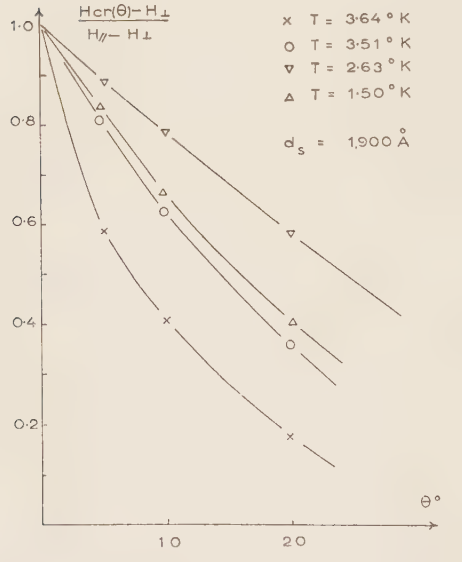

FIG. 21. Dépendance angulaire du champ critique supérieur pour un film mince ($ds/\xi_T \sim 1$ même à basse température).

(b) *Etude de la pente initiale.* Afin de mettre en évidence quantitativement le rôle fondamental du paramètre d_S/ξ_T il est intéressant de regrouper les résultats sur la pente initiale de la dépendance angulaire.

Les déterminations expérimentales ont été faites en prenant pour valeur ce cette pente $[H(0) - H(2°5)]/2°5$ après avoir vérifié que dans tous les cas la partie linéaire de la courbe se poursuit jusqu'à 5° au moins.

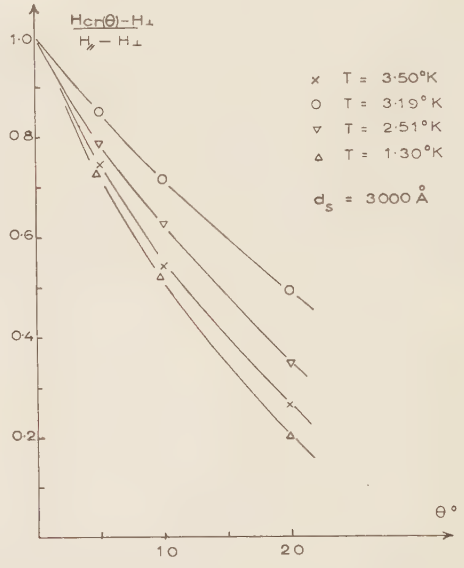

FIG. 22. Dépendance angulaire du champ critique supérieur pour un film d'épaisseur moyenne. La dépendance angulaire à basse température ($ds/\xi_T \sim 3$) est pratiquement la même que celle de la Fig. 20 (film épais, $ds/\xi_T \sim 10$).

Les résultats n'ont pas été analysés dans la représentation de Saint-James

$$\left(\frac{1}{H}\frac{dH}{d\theta}\right)_{\theta=0} = f(h).$$

Nous avons préféré la représentation

$$\left(\frac{1}{H}\frac{dH}{d\theta}\right)_{=0} = f\left(\frac{H_\parallel}{H_\perp}\right)$$

(qui se déduit aisément de la première à l'aide de la courbe $\epsilon = f(h)$) car elle présente l'intérêt de ne pas faire intervenir directement l'épaisseur du

film. Ceci constitue une précaution supplémentaire, en égard aux difficultés mentionnées ci-dessus.

L'ensemble des résultats, portant sur 6 échantillons, est donné Fig. (23). On voit que l'accord avec la courbe théorique est bon, les écarts sur la dérivée logarithmique n'excédant pas 5 pour cent. On peut constater sur cette figure que :

(1) La formule de Tinkham pour le cas $d_S \ll \xi_T$ n'est réellement valable que pour les très faibles

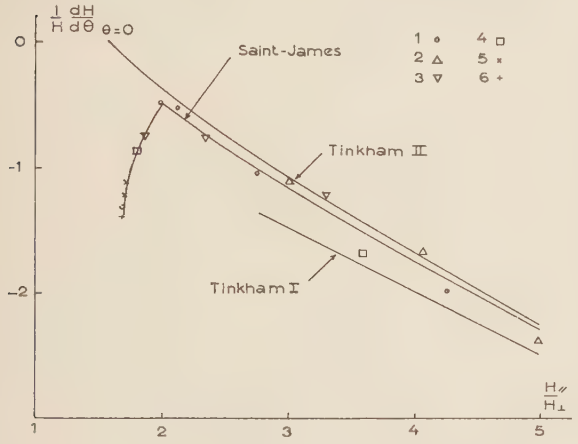

FIG. 23. Courbe universelle donnant la pente initiale de la dépendence angulaire $(1/H)(dH/d\theta)_{\theta=0}$ en fonction de $H_{\parallel}/H_{\perp}$. Les résultats expérimentaux sont en plein accord avec la courbe théorique calculée par Saint James, en particulier quant au changement de pente à $H_{\parallel}/H_{\perp} = 2$, la valeur limite séparant les domaines de la nucléation en surface ($H_{\parallel}/H_{\perp} < 2$) et de la nucléation en volume ($H_{\parallel}/H_{\perp} > 2$).

épaisseurs. Le calcul variationnel de Tinkham est en bon accord avec la courbe de Saint-James et nos mesures pour $H_{\parallel}/H_{\perp} = 1{,}69$.

(2) Pour $H_{\parallel}/H_{\perp} \sim 2$, la courbe présente un point anguleux. Ce point correspond à la valeur de $h = 1{,}6$ qui sépare les domaines de la nucléation de volume et de la nucléation de surface. *Ainsi, la dépendance angulaire du champ critique supérieur permet-elle de distinguer trés clairement ces deux modes de nucléation.*

L'étude de la dépendance angulaire est donc un complément très utile de celle des champs critiques $H_{\parallel}$ et $H_{\perp}$. Nous avons ainsi donné la meilleure preuve expérimentale quantitative de la validité de la théorie de la supraconductivité de surface. La méthode utilisée montre en même temps que, pour les supraconducteurs sales, cette théorie est valable à toute température.

3. *Modification des champs critiques due à la proximité d'un métal normal*

Jusqu'à présent, nous avons étudié la variation du champ critique supérieur des films supraconducteurs sales de deuxième espèce en fonction :

(a) de leur épaisseur

(b) de l'angle que font entre eux la direction du champ magnétique et la surface du film.

Nous allons maintenant envisager la variation des champs critiques quand on modifie la condition aux limites à surface du film, ce qu'on réalise dans la pratique en le mettant au contact d'un métal normal.

L'étude a porté sur des bilames S/N et sur des trilames $N/S/N$. Les mesures ont porté sur les couples **In**Bi/Zn, **Sn**In/Al, **Pb**Bi/**Ag**Al. Chaque mesure se décompose en réalité en :

Détermination des épaisseurs d_S, d_N et des libres parcours moyens 1_S, 1_N.

Mesure des champs critiques $H_{\parallel}$ et $H_{\perp}$ du monolame S

Mesure des champs critiques du bilame (ou du trilame).

D'après l'étude des champs critiques que nous avons faite aux Section 1.2 nous savons que selon la valeur du rapport d_S/ξ_T la nucléation de l'état supraconducteur se fait soit en volume, soit en surface. La modification de la condition aux limites entraine des conséquences différentes dans les deux situations. Aussi les envisagerons nous séparément.

(a) *Comportement des bilames au voisinage de leur température de transition.*

(α) *Remarques préliminaires.* Les Fig. (24, 25) (**In**Bi/Zn, $d_S = 4000$ Å, $d_N = 1500$ Å, $1_S = 300$ Å, $1_N = 800$ Å) et (**Sn**In/Al, $d_S = 2200$ Å, $d_N = 3000$ Å, $1_S = 250$ Å, $1_N = 50$ Å) montrent des résultats caractéristiques. Sur la Fig. (25) on voit que T_{cNS} se situe environ à la verticale du point d'inflexion de la courbe $H_{\parallel}(T)$ du monolame, et que la courbure de la courbe $H_{\parallel}(T)$ du bilame est sensiblement inférieure à celle du monolame, tandis que sur la Fig. (24). T_{cNS} est beaucoup plus voisin de T_{cS}, les courbures de $H_{\parallel}(T)$ du monolame et du bilame étant voisines.

On peut rapprocher ces résultats du fait que le libre parcours moyen dans l'aluminium est large-

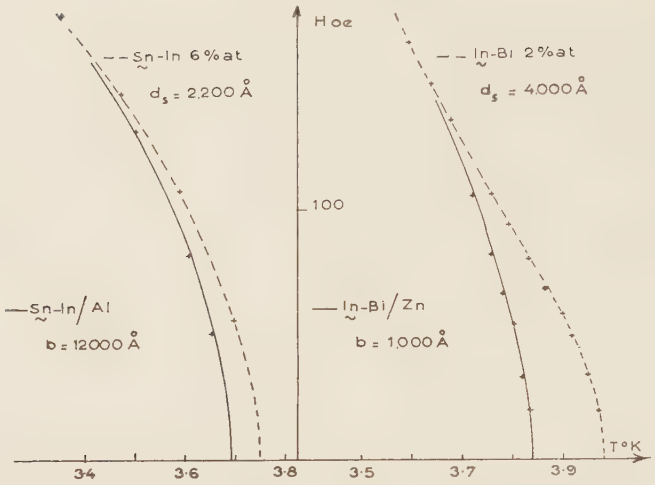

FIG. 24. Champs critiques parallèles d'un bilame, dans le case où $b/d_s \gg 1$.

FIG. 25. Champs critiques parallèles d'un bilame, dans le cas où $b/d_s \ll 1$.

ment inférieur à celui du zinc dans les expériences considérées. La condition aux limites imposée au supraconducteur doit donc être différente dans les deux cas. Ceci suggère qu'il doit y avoir une relation entre la condition aux limites, la valeur des champs critiques $H_{\parallel}$ et $H_{\perp}$ du monolame à T_{cNS} et la courbure de $H_{\parallel}(T)$ du bilame au voisinage de T_{cNS}. Or nous avons vu en(**3**, 1) qu'il y a une relation étroite entre les valeurs des champs critiques d'un monolame et le rapport d_S/ξ_T. La proposition précédente revient donc à dire qu'il existe une relation entre la condition aux limites, la valeur de d_S/ξ_T à $T = T_{cNS}$, et la courbure de $H_{\parallel}(T)$ du bilame. En fait, si le point d'inflexion de $H_{\parallel}(T)$ du monolame est un repère commode, c'est uniquement parce qu'une valeur déterminée de d_S/ξ_T lui est associée : en effet, près de T_{cS}, $\epsilon = (d_S/2\xi_T)^2 \sim T_{cS} - T$ et par conséquent la courbe $H_{\parallel}(T)$ du monolame dans cette limite, est le reflet exact de la courbe $h(\epsilon)$.

(β) *Interprétation des résultats.* Nous allons maintenant expliciter ces remarques qualitatives. Caractérisant l'influence du métal normal sur le supraconducteur par la longueur d'extrapolation b du paramètre d'ordre à l'interface, nous pouvons analyser dans un premier temps la situation en champ nul, en écrivant qu'à T_{cNS}, f satisfait aux relations :

$$-\frac{d^2f}{dx^2} = \frac{1}{{\xi_T}^2} f \qquad (3.13)$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{df}{dx} &= 0 \quad x = -d_S \\ \frac{1}{f}\frac{df}{dx} &= -\frac{1}{b} \quad x = 0 \end{aligned}\right\} \qquad (3.14)$$

Par conséquent, à $T = T_{cNS}$

$$tg\,\frac{d_S}{\xi_T} = \beta\,\frac{\xi_T}{d_S} \quad \text{où} \quad \beta = \frac{d_S}{b} \qquad (3.15)$$

ce qui est la relation cherchée entre d_S/ξ_T et la condition aux limites.

Il résulte de l'étude faite en **3**,I que deux des valeurs $H_{\parallel}, H_{\perp})_{T=T_{cNS}}$, d_S, nous suffisent pour connaître $\xi_{T=T_{cNS}}$ et d_S, et par conséquent, grâce à (3.15), b. Il est commode pour le dépouillement des résultats de mettre (3.15) sous la forme $\epsilon = (d_S/2\xi_T)^2{}_{T=T_{cNS}} = f(\beta)$. Cette courbe est donnée Fig. (26). On remarque que la valeur maxima de $\epsilon = 0{,}62$. Or, au point d'inflexion de la courbe $\epsilon(h)$, $\epsilon = 0{,}8$. Par conséquent, suivant la remarque faite ci-dessus, T_{cNS} ne pourra en aucun cas être inférieur à la température correspondant au point d'inflexion de $H_{\parallel}(T)$. Ceci s'est toujours montré vérifié dans nos expériences ; dans le cas contraire, on pourrait affirmer avec certitude que l'abaissement de la température critique est dû, au moins en partie à autre chose qu'à la modification de la condition aux limites (par exemple :

diffusion intermétallique, effet de contrainte etc. . .).

Pour les deux mesures citées précédemment, cette méthode de dépouillement conduit aux valeurs :

$$(\mathbf{InBi/Zn}) \quad b = 900\,\text{Å} \pm 100\,\text{Å}$$

$$(\mathbf{SnIn/Al}) \quad b = 14000\,\text{Å} \pm 3000\,\text{Å}$$

La grande différence entre ces deux valeurs traduit quantitativement les remarques qualitatives faites ci-dessus.

tant que supraconducteur éventuel à plus basse température.

Par ailleurs, cette détermination de b permet de prévoir la variation du champ critique du bilame en fonction de la température au voisinage de T_{cNS}.

Nous faisons l'hypothèse que dans cette limite :

(a) b est indépendant de T et de H

(b) le métal normal N ne produit acun effet d'écran

(c) le champ H peut être traité comme une perturbation.

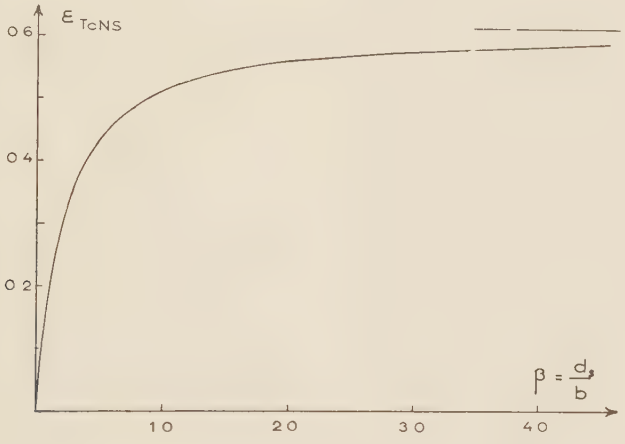

FIG. 26. Courbe théorique donnant $\epsilon_{TCNS} = f(d_s/b)$ pour un bilame. Quand $d_s/b \to \infty$, $\epsilon_{TCNS} \to (\pi/2)^2$.

Les valeurs de b ainsi déterminées peuvent être comparées aux prévisions théoriques. Cette comparaison nécessite la connaissance des épaisseurs d_S et d_N, et des coefficients de diffusion D_S et D_N. La mesure des champs critiques du monolame permet la détermination de d_S et D_S. Or on sait que la mesure des champs critiques est généralement plus précise que les mesures directes de d_S et D_S. Il en résulte que la méthode que nous proposons permet une comparaison plus précise avec la théorie, car elle donne plus d'informations que la seule mesure du déplacement de la température de transition. Sans entrer dans le détail de cette question, qui ne ressort pas directement de notre étude, signalons simplement que toute amélioration dans la précision des déterminations expérimentales peut être d'un intérêt crucial quand on cherche à étudier le métal normal en

Nous introduisons donc dans l'équation Ginsburg–Landau linéarisée

$$-\frac{d^2f}{dx^2} + \left(\frac{2\pi}{\phi_0}\right) H^2(x-x_0)^2 f = \frac{1}{\xi_T{}^2} f \qquad (3.16)$$

relative au supraconducteur, la solution approchée $f = f_0 \cos x/\xi_T$ valable en toute rigueur seulement à $T = T_{cNS}$.

De même que dans le calcul en milieu semi-infini, x_0 est choisi de façon à minimiser la valeur propre de 3.16.

On obtient ainsi

$$\epsilon - \epsilon_{T_{cNS}} = Ch^2 \qquad (3.17)$$

où ϵ est relié au champ critique du supraconducteur isolé, et h au champ critique parallèle de NS. C est une fonction de β (Fig. 27).

Près de T_c, $\epsilon - \epsilon_{T_{cNS}} \sim T_{cNS} - T$. Nous concluons que dans la région Ginsburg–Landau le champ critique parallèle du bilame a une variation parabolique par rapport à la température, et que la courbure de cette parabole est uniquement déterminée par la valeur de β.

Ce calcul illustre une fois de plus l'utilité de la représentation $\epsilon(h)$.

Sur la Fig. (28) nous avons représenté $(\epsilon - \epsilon_{T_{cNS}})/C = h^2$ pour différents échantillons, C étant déterminé à partir de la mesure de β faite en champ nul, à l'aide de la courbe théorique $C = f(\beta)$. On voit que l'accord est bon, compte tenu du fait que les mesures de champ critique utilisées se placent dans un intervalle de température de l'ordre de 1/10°K.

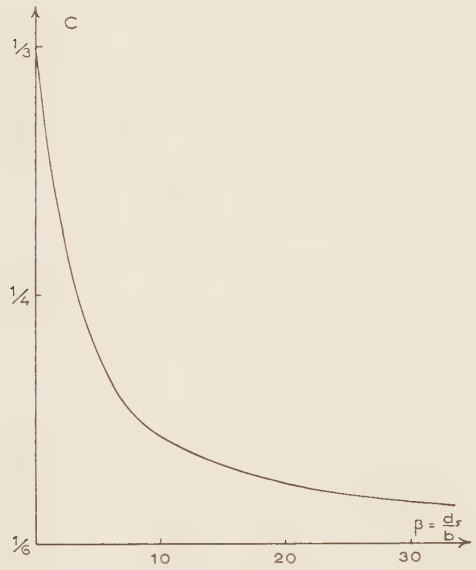

Fig. 27. Courbe théorique déterminant la courbure de $H_{\parallel} = f(T)$ au voisinage de T_{cNS}, pour un bilame.

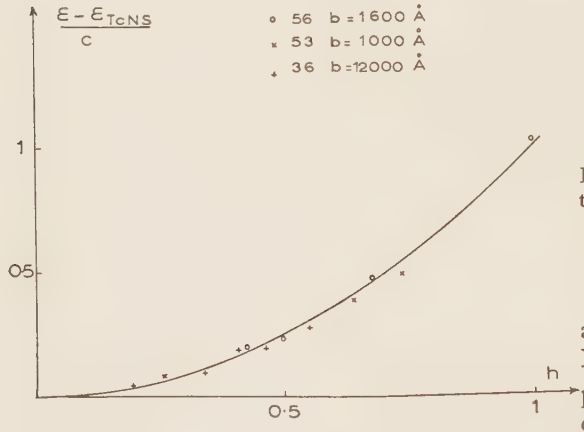

Fig. 28. Variation parabolique du champ critique parallèle de trois bilames au voisinage de leur température critique ($\epsilon - \epsilon_{T_{cNS}} \propto T_{cNS} - T$, $h \propto H_{\parallel}$). Le coefficient C utilisé a été déterminé a partir de la mesure de T_{cNS}, à l'aide de la courbe théorique $C = f(\beta)$. L'accord entre la courbe et les points expérimentaux indique que c'est bien la même valeur de b qui détermine 1) T_{cNS} et 2) $H_{\parallel}(T)$ au voisinage de T_{cNS}.

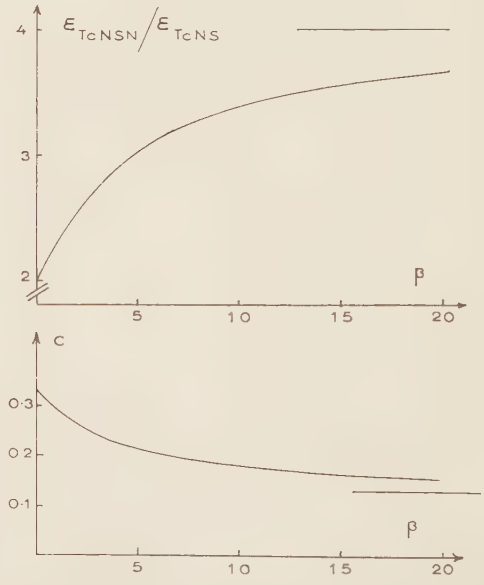

Fig. 29a et 29b. Courbes théoriques déterminant la température critique et les champs critiques de trilames *NSN*, les deux interfaces étant supposés identiques.

Remarque. Au voisinage de T_{cNS}, un traitement analogue peut être appliqué aux trilames *NSN*. Nous avons en particulier calculé $\epsilon_{T_{cNSN}} = f(\beta)$ pour le cas où les deux films normaux sont identiques, ainsi que $C = f(\beta)$ où C satisfait à $\epsilon - \epsilon_{T_{cNSN}} = Ch^2$. On remarquera en particulier que $2 < \epsilon_{T_{cNSN}}/\epsilon_{T_{cNS}} < 4$, ce qui s'est toujours trouvé expérimentalement vérifié (Fig. 29 a, b).

(b) *Comportement des bilames et des trilames à basse température.*

(α) *Champs critiques $H_{\parallel}$ supérieurs des bilames.*

Les mesures sur des bilames tels que $d_s \gg \xi_{T=0}$ montrent qu'à basse température les champs critiques $H_{\parallel}$ du bilame et du monolame sont confondus (Figs. 24, 25). Tel n'est pas le cas pour des films plus minces (Fig. 30).

Ces deux types de comportement peuvent être compris sur la base des résultats de la Section 1.

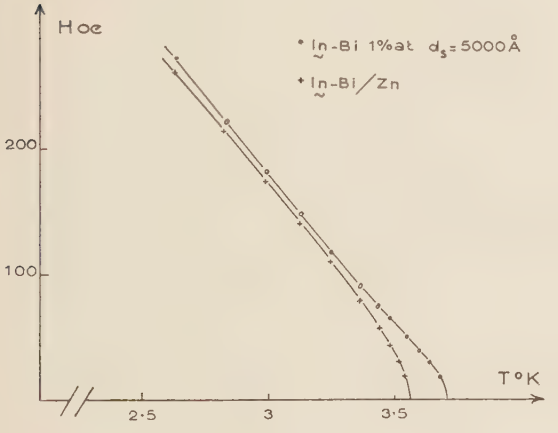

FIG. 30. Champs critiques comparés d'un bilame et du monolame correspondant. On remarquera que les deux courbes ne se rejoignent pas à basse température [$(d_s/\xi_{T=0}) \sim 5$]. Il est possible que ce résultat surprenant soit dû à des inhomogénéités d'épaisseur des films.

Si $d_S \gg \xi_{T=0}$, nous savons qu'en dessous d'une certaine température (telle que $\xi_T \lesssim d_S/3$), les deux faces du film supraconducteur sont découplées ($H_{\parallel}/H_{\perp} = 1{,}69$). Dans cette limite, l'effet de la proximité du métal normal ne se fera sentir que sur une face du film : elle aura pour effet d'abaisser le champ critique de cette face (ainsi que nous l'avons montré au Chapitre 1, Section 2f), le champ critique de l'autre face n'étant pas affecté. Les champs critiques $H_{\parallel}$ du bilame et du monolame seront donc égaux.

Par contre, si le film supraconducteur est suffisamment mince pour que ses deux faces ne soient à aucune température totalement découplées les champs critiques du monolame et du bilame ne se rejoindront pas à basse température.

Selon cet argument, la valeur critique du rapport $d_S/\xi_{T=0}$ séparant ces deux types de comportement devrait être de l'ordre de 3. En fait, nos résultats expérimentaux donnent une valeur plus élevée (~ 5). Ce désaccord quantitatif reste actuellement inexpliqué.

(β) *Destruction contrôlée de la supraconductivité de surface : résultats expérimentaux.* Nous plaçant dans des conditions telles que les deux faces du film supraconducteur soient découplées, nous avons étudié l'influence du métal normal sur le champ de nucléation, en utilisant deux méthodes : mesure résistive sur des trilames *NSN*, mesure de la pénétration d'un champ de radiofréquence dans un bilame *NS* (selon la technique décrite au Chapitre 2, Section 2e).

(i) Trilames. Les trilames étudiés sont du type Zn_1/**In** Bi/Zn_2. Le Tableau 7 donne deux résultats caractéristiques. Pour le premier (films Zn épais), les champs critiques $H_{\parallel}$ et $H_{\perp}$ du trilame sont voisins à quelques pour cent près. Pour le second ($dZn_1 = 530$ Å, $dZn_2 = 2100$ Å) le rapport de ces deux champs est un peu plus élevé, mais toujours peu différent de 1.

Ainsi, *même pour d Zn très faible*, la supraconductivité de surface est presque entièrement détruite. En se reportante a la courbe théorique $H_{\parallel}/H_{c2} = f(\xi_T/b)$, et en prenant pour b la valeur déterminée à $T = T_{cNS}$, on obtient des valeurs de $H_{\parallel}/H_{c2}$ plus élevées que les valeurs expérimentales. Ce désaccord n'est pas surprenant : en effet nos deux hypothèses (b indépendant de T et de H, courants d'écran du côté normal négligeables) tombent en défaut pour T notablement inférieur à T_{cNS}.

(ii) Bilames. La structure des courbes $v(H)$ (Fig. 15) permet de distinguer les champs critiques des deux faces du film supraconducteur.

Pour les bilames **In**Bi/Zn (Zn à l'extérieur), le résultat est que le rapport de ces deux champs est égal à 1,7, aux erreurs de mesure près. Ce point confirme les résultats obtenus sur les trilames.

Afin de faire "réapparaître" la supraconductivité de surface nous avons cherché à utiliser un métal normal moins bon conducteur que Zn. Ceci nous a amené à étudier des bilames **Pb**Bi/**Ag**Al. *Nous avons effectivement constaté que le rapport $H_{\parallel}/H_{c2}$ dépend de la résistivité du métal normal* (Tableau 8) (et également de la température). En modifiant la concentration de l'alliage **Ag**Al, nous avons fait varier le rapport $H_{\parallel}/H_{c2}$ entre 1 et 1,25.

(γ) *Destruction contrôlée de la supraconductivité de surface : interprétation des résultats.* HURAULT[26] a montré que la dépendance en H de b peut, dans certains cas, être suffisamment forte

Tableau 7. Rapport $H_{\parallel}/H_{c2}$ pour des trilames Zn_1/**In**-Bi/Zn_2

$d_{InBi} = 10.000$ Å	T°K	1,3	2,87	3,36	3,7
d_{Zn1}-$d_{Zn2} = 2500$ Å	$\frac{H_{\parallel}}{H_{c2}}$	1,01 ± 0,03	1,01 ± 0,03	1,03 ± 0,3	1,00 ± 0,3
$T_c = 3{,}9$°K					
$\rho_n/\rho_S = 0{,}7$					
$d_{InBi} = 13.000$ Å	T°K	1,25	2,63	3,60	3,92
$d_{Zn1} = 500$ Å	$\frac{H_{\parallel}}{H_{c2}}$	1,08 ± 0,03	1,10 ± 0,03	1,10 ± 0,03	1,07 ± 0,03
$T_c = 4$°K					
$\rho_n/\rho_S = 1$					

Tableau 8. Rapport $H_{\parallel}/H_{c2}$ pour différents bilames **Pb**Bi/**Ag**Al

T \ ρ_n/ρ_S	0,3	0,6	3,6	9
4,2°K	1,00 ± 0,03	1,03 ± 0,03	1,10 ± 0,03	1,12 ± 0,03
1,3°K	1,04 ± 0,03	1,01 ± 0,03	1,14 ± 0,03	1,23 ± 0,03

pour conduire à une destruction complète du tégument superficiel sur un interface *NS*. On peut résumer son argument comme suit, pour un interface entre 2 métaux *épais* ($d_N \to \infty$, $d_S \to \infty$) et *sales*.

(i) Du côté N l'équation de Ginsburg–Landau généralisée à toutes températures et linéarisée (f petit) s'écrit,

$$-\frac{d^2f}{dx^2} + \left(\frac{2\pi H}{\phi_0}\right)^2 (x-x_0)^2 f = \frac{-1}{\xi_N{}^2(T)} f \quad (3.18)$$

ou $\xi_N(T)$ a été calculé par DE GENNES.[12]

(ii) La condition aux limites est $f = 0$ pour $x \to +\infty$. Une fois la solution trouvée, on en tire la dérivée logarithmique au bord de $N(f'/f)_{0+}$, et finalement la longuer b

$$\frac{1}{b} = -\left(\frac{f'}{f}\right)_{0-} = -\frac{1}{\gamma}\left(\frac{f'}{f}\right)_{0+}$$

ou γ est le rapport des résistivités $\gamma = \rho_N/\rho_S$. Cette condition de raccord a été établie par DE GENNES[12] pour $H = 0$ et reste probablement correcte ici.

(iii) Pour simplifier nous considérons seulement le cas (fréquent) où $|x_0| \gg x$ pour toute la région utile de N : dans ce cas l'équation (3.18) devient une équation de type exponentiel et

$$\left(\frac{f'}{f}\right)^2_{0+} = \frac{2\pi H x_0}{\phi_0} + \frac{1}{\xi_N{}^2} \quad (3.19)$$

(iv) Il reste à déterminer x_0. Ici encore nous simplifions en négligeant les courants du côté N (Hurault a montré que cette approximation est correcte à ~ 25 pour cent près dans les plus mauvais cas). x_0 est alors dèfini par la condition.

$$\int_{-\infty}^{0} f^2(x-x_0)\, dx = 0$$

En utilisant l'équation (3.18) satisfaite par f du côté S Hurault a pu mettre cette condition sous la forme

$$\left(\frac{f'}{f}\right)^2_{0-} = \frac{1}{b^2}\left(\frac{H}{H_{c2}}\right)^2 \frac{x_0{}^2}{\xi_S{}^4(T)} - \frac{1}{\xi_S{}^2(T)} \quad (3.20)$$

En rapprochant (3.20) et (3.19) on obtient une relation entre x_0 et H

$$\left(\frac{H}{H_{c2}}\right)^2\left(\frac{x_0}{\xi_S(T)}\right)^2\left(1-\frac{1}{\gamma^2}\right) = 1+\left(\frac{\xi_S(T)}{b_{H=0}}\right)^2$$

$$= 1+\left(\frac{\xi_S}{\gamma\xi_N}\right)^2$$

Pour $\gamma \gg 1$ cette relation redonne les résultats de l'approximation $\partial b/\partial H = 0$. Mais pour γ peu supérieur à 1, x_0 est très augmenté. *Pour $\gamma < 1$ il n'y a pas de solution : la supraconductivité de surface disparait.* C'est bien ce que nous observons avec nos échantillons de Zn (pour lesquels $\gamma \sim 1$). En fait, il faut des valeurs de γ de l'order de 100 pour obtenir des valeurs de $H_{\|}/H_{c2}$ voisines de 1,69. Pour nos couples **Pb**Bi/**Ag**Al, nous n'avons pu obtenir que des valeurs de γ de l'ordre de 10—ce qui explique que $H_{\|}/H_{c2} < 1{,}25$. Pour obtenir une vérification plus complète des calculs de Hurault, il faudrait en fait prendre pour N un semi-métal.

CHAPITRE 4

Pénétration du champ magnétique dans les régions subcritiques

1. *Généralités*

Au chapitre précédent, nous nous sommes exclusivement intéressés aux champs critiques des monolames et multilames.

Nous allons maintenant étendre notre étude au comportement de ces films dans la région subcritique.

On sait que pour des monolames de première espèce, la profondeur de pénétration est pratiquement constante jusqu'au champ critique thermodynamique, où se produit une transition du premier ordre. La relation théorique dérivée par Ginsburg–Landau

$$\lambda(H) = \lambda_T\left\{1+\frac{\kappa(\kappa+2\sqrt{2})}{8(\kappa+\sqrt{2})^2}\left(\frac{H}{H_c}\right)^2\right\} \qquad (4.1)$$

montre en effet que pour des valeurs de

$$\kappa < 1/\sqrt{2},\ \frac{\lambda(H_c)}{\lambda(H=0)} < 1{,}07.$$

Les mesures de Pippard[27] sur l'étain pur donnent en effet

$$\frac{\lambda(H_c)}{\lambda(H=0)} \sim 1{,}02.$$

Nous allons dans ce chapitre étudier deux situations où la profondeur de pénétration varie de façon sensible en fonction du champ : films de première espèce recouverts d'un métal normal (Pb/Cu) ; films de deuxième espèce (**Pb**Bi).

La méthode expérimentale utilisée a été décrite au Chapitre 2 : on mesure la fréquence de résonance d'un circuit LC en fonction du champ, le champ de radiofréquence et le champ statique étant parallèles à la surface de l'échantillon. De quelle façon cette variation de fréquence est-elle reliée à la variation de la profondeur de pénétration? La réponse à cette question dépend de la situation considérée.

(a) Si l'échantillon considéré est supraconducteur *en volume*, il n'y a pas de différence de principe entre une variation du champ statique H et l'application d'un champ de radiofréquence h. Dans ce cas (en suivant les notations du Chapitre 2, Section 2e) :

$$\frac{1}{A}\,\Delta\nu = \Delta\Lambda = \Delta\left(\frac{d\phi}{dH}\right) \qquad (4.2)$$

où

$$\phi = \lambda(H)\cdot H$$

la profondeur de pénétration $\lambda_{(H)}$ étant déduite d'un calcul statique. Il vient donc :

$$\frac{1}{A}\,\Delta\nu = \Delta\Lambda = \lambda(H)-\lambda(0)+H\cdot\frac{d\lambda(H)}{dH} \qquad (4.3)$$

Ce cas est réalisé pour un supraconducteur massif de première espèce ($H < H_c$) ou de deuxième espèce ($H < H_{c2}$). Il est aussi pratiquement réalisé pour des films déposés sur supports cylindriques, d'épaisseur $d \gg \lambda_{(H)}$ dans les mêmes conditions de champ.

(b) Dans le cas de films déposés sur supports cylindriques, mais d'épaisseur $d \sim \lambda_{(H)}$ il y a une différence fondamentale entre une variation du champ statique (qui est suffisamment lente pour que le fluxoïde s'ajuste à sa valeur optima, et qui conduit au même champ sur les deux faces du

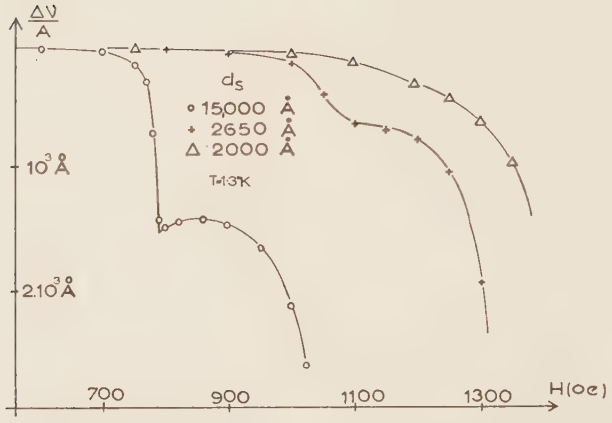

FIG. 31. Mesure de perméabilité pour différents bilames Pb/Cu ($d_N = 1000$ Å). On remarquera que la structure des courbes $\Delta\nu/A = f(H)$ ne présente plus de singularité à $H = H_c$ quand $d_S < 2000$ Å.

film) et une modulation R.F. du champ (pour laquelle le fluxoïde n'a en général pas le temps de s'ajuster, et pour laquelle le champ R.F. sur la face interne est en général négligeable par rapport au champ R.F. sur la face externe). PINCUS[28] a montré sur un exemple simple (film $d \ll \lambda$) que dans ce cas les modulations du paramètre d'ordre dues à h sont négligeables et que

$$\frac{1}{A}\,\Delta\nu = \Delta\Lambda = \Delta(\lambda_{\text{eff}}(H)] \qquad (4.4)$$

où

$$\lambda_{\text{eff}}(H) = \frac{\lambda^2(H)}{d} \qquad (4.5)$$

Ce résultat pourrait être également valable pour un film de deuxième espèce de $\kappa \gg 1$, dans le domaine de la supraconductivité de surface ($H_{c2} < H < H_{c3}$), en assimilant le tégument superficiel à une "marche d'escalier" d'épaisseur ξ_T. En fait, les monolames de deuxième espèce que nous avons étudiés ont des $\kappa \sim 1$, il n'est donc pas certain que cette analyse puisse leur être appliquée.

2. *Bilames Pb/Cu*

Au Chapitre 3, Section 3b, nous avons utilisé les mesures microscopiques de perméabilité pour déterminer le champ critique $H_{\|}$ du tégument superficiel quand la condition aux limites est modifiée par la présence d'un métal normal (bilames **Pb**Bi/**Ag**Al). Nous avons alors mis en évidence que $H_{\|}$ est pratiquement égal à H_{c2} quand le métal normal a une résistivité égale ou inférieure à celle du supraconducteur dans l'état normal.

On sait (SÉRAPHIM[4]) que pour le plomb pur massif $H_{c2} < H_c < H_{c3}$. Selon les résultats du Chapitre 1, le plomb en champ croissant reste parfaitement diamagnétique en volume jusqu'à H_c; il subsiste ensuite une supraconductivité de surface jusqu'à H_{c3}. Un film épais ($d_S \gg \xi_T$) présente le même comportement.

Considérons maintenant un film de plomb ($d_S \gg \xi_T$) recouvert de cuivre sur l'une de ses faces (échantillon cylindrique, cuivre déposé à l'extérieur). En champ croissant, nous observons successivement (Fig. 31 et 35) que :

- pour $H < H_c$, la courbe $\nu(H)$ du bilame, comparée à celle du monolame, met en évidence une variation anormale de la profondeur de pénétration. (Fig. 35)
- pour $H = H_c$, il se produit une forte variation de fréquence. La présence du cuivre a ramené le champ critique de la face extérieure à la valeur $H = H_c$*.

* H_{c2} est maintenant le champ de supercooling de cette face.

pour $H > H_c$, la profondeur de pénétration tend vers l'infini quand $H \to H_{c3}$, qu'on peut ainsi mesurer* (voir Chapitre 2, Section 2e).

De plus, en variant d_S, nous observons que : H_c est une fonction linéaire de $1/d_S$ (Fig. 33). La variation de fréquence

$$\Delta\nu = \nu_{H=0} - \nu_{H \geq H_c}$$

est une fonction linéaire de d_S dans le domaine des fortes épaisseurs ($d_S \geqslant 10.000$ Å; Fig. 34). *Nous avons là une preuve très directe de la supraconductivité de surface* : quand $H \geqslant H_c$, le champ de radiofréquence pénètre librement dans le film de plomb; il n'est stoppé que par le tégument porté par la face intérieure (non cuivrée) de celui-ci : *il n'y a plus de supraconductivité en volume*. Accessoirement, la pente de la droite $\Delta\nu = f(d_S)$ nous fournit la valeur du coefficient A :

$$A = 26\, hz/K\text{Å}$$

Reprenons maintenant plus en détail l'interprétation des différentes informations fournies par les courbes $\nu(H)$.

2. (a) *Profondeur de pénétration anormale. Influence sur la valeur du champ critique thermodynamique*

De Gennes et Matricon[29] ont calculé dans le domaine Ginsburg Landau la profondeur de pénétration $\lambda'(H)$ dans un supraconducteur S au contact d'un métal normal N, en négligeant les courants d'écran dans N. Les paramètres qui interviennent dans ce calcul sont : le κ de S et le rapport ξ_T/b. La longueur d'extrapolation b est supposée indépendante de la valeur de H.

Dans la situation expérimentale considérée (bilames Pb/Cu), nous ne connaissons pas à priori la valeur de ξ_T/b†, nous ne savons pas si b est effectivement indépendant de H, enfin nos expériences sont faites à basse température ($T = 1{,}3$°K). La comparaison expérience-théorie nécessite donc certaines précautions.

Fort heureusement, la mesure de $H_c(d_S)$ va nous permettre d'analyser complètement les résultats expérimentaux avant de faire cette comparaison. Nous ferons seulement l'hypothèse que les courants d'écran dans N sont effectivement négligeables‡ : c'est la profondeur de pénétration dans le plomb qui figure dans toutes les relations qui suivent.

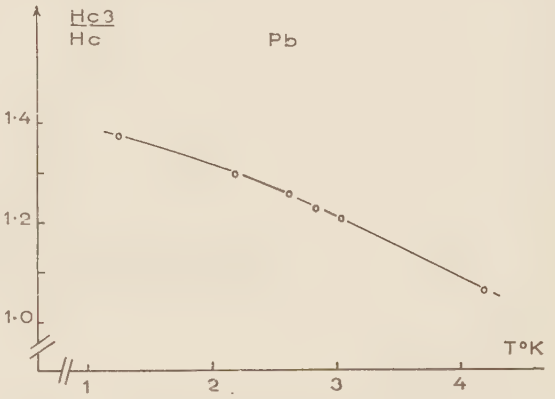

Fig. 32. Le rapport $H_{c3}/H_c = f(T)$ d'un film de Pb épais ($d_S \sim 20{,}000$ Å), déterminé par une mesure de perméabilité sur bilame Pb/Cu (voir Fig. 15 et 31).

Le champ critique d'un film d'épaisseur finie est donné par la relation :

$$d_S H_{cb}^2 + 4\int_0^{H_c} \lambda(H)\cdot H\cdot dH = d_S H_c^2 \quad (4.6)$$

Cette relation exprime qu'à $H = H_c$, les énergies libres des phases normale et supraconductrice sont égales. (Le facteur 4 tient compte du fait que le film a deux faces). H_{cb} désigne le champ critique thermodynamique massif.

* Le rapport H_{c3}/H_c est une fonction décroissante de la température (Fig. 32) ; en supposant $H_{c3} = 1{,}7\ H_{c2}$ (ce qui n'est pas évident, car le plomb est propre et nous ne sommes pas dans le domaine Ginsburg–Landau), nous en déduisons une variation $K(T)$ en bon accord avec d'auteurs (Seidel[30] ; Cardona et Rosenblun[31]).

† Nous nous trouvons en effet dans un cas ($T \ll T_c$, S propre) où les calculs de b actuellement disponibles sont inappliquables.

‡ Ceci suppose que la profondeur de pénétration dans le cuivre est supérieure à l'épaisseur de cuivre ($d_N \simeq 1000$ Å dans toutes nos expériences). En fait, on sait (Burger *et al.*[25]; de Gennes et Hurault[32] que la condition $\lambda_N > d_N$ n'est pas toujours remplie, notamment quand N est supraconducteur à une température légèrement inférieure à celle de l'expérience. La courbe $\nu(H)$ met alors en évidence un champ critique H_b propre à N, dans lequel le paramètre d'ordre subit alors une discontinuité du *premier ordre*. Nous n'avons pas observé un tel comportement dans le cas des bilames Pb/Cu. Nous en concluons que $\lambda_N > d_N$ dans ce cas.

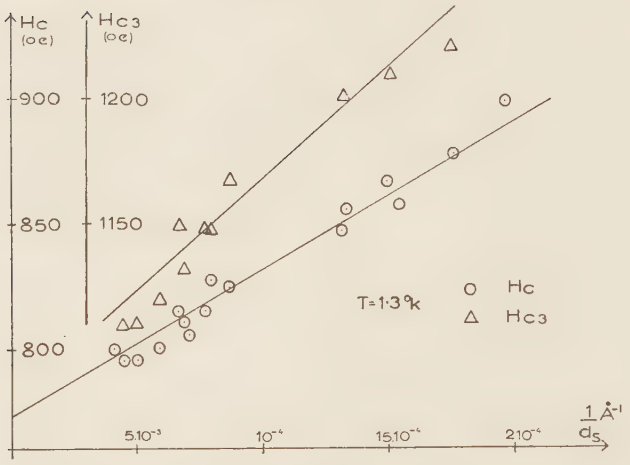

FIG. 33. Champs critique supérieur H_{c3} et champ critique thermodynamique de bilames Pb/Cu en fonction de l'épaisseur de plomb d_S. On remarquera que pour $d_s \to \infty$, H_c tend vers le champ critique thermodynamique du plomb pur massif ($A\,T = 1{\cdot}30°K$, $H_{cb} = 775$ Oe).

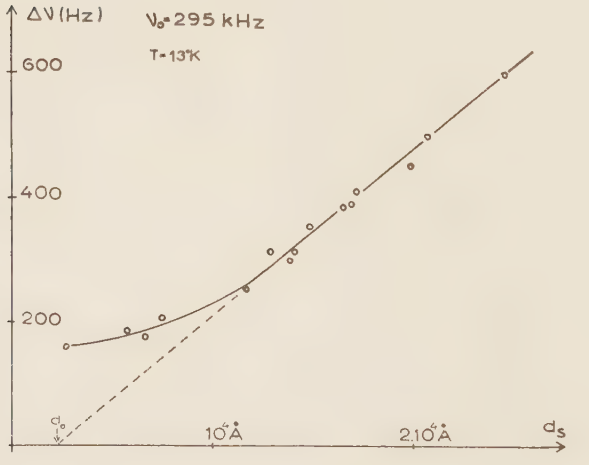

FIG. 34. Détermination de l'épaisseur du tégument supraconducteur ($H > H_c$) dans le cas du plomb.

Pour un bilame, cette relation s'écrit :

$$d_S H_{cb}^2 + \lambda_T \cdot H_c^2 + 2 \int_0^{H_c} \lambda'(H) \cdot H \cdot dH = d_S H_c^2 \qquad (4.7)$$

où nous avons supposé que sur la face libre :

$$\lambda(H) = \lambda_T \text{ indépendant de } H$$

et où λ' désigne la profondeur de pénétration dans le plomb côté cuivré.

Mais nous connaissons déjà une partie de l'intégrale qui figure dans (4.7). En effet, selon

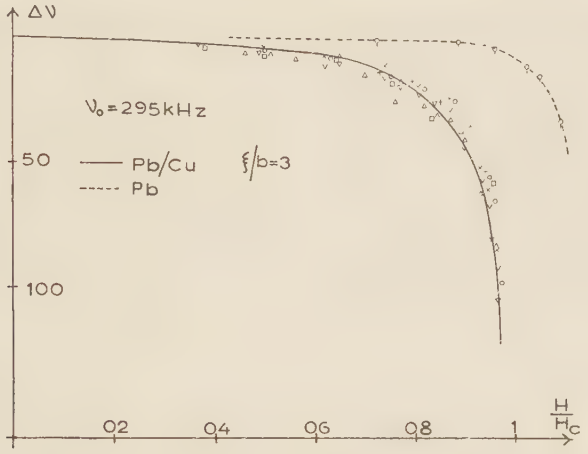

FIG. 35. Perméabilité anormale de bilames Pb/Cu pour $H < H_c$. On remarquera que pour un monolame de plomb, les variations de la fréquence de résonance ne deviennent sensibles que pour $H > H_c$.

l'analyse de la Section 1a, et en utilisant les mesures de fréquence (Fig. 35), nous avons :

$$I(H) = \phi(H) - H\lambda'(0) \qquad (4.8)$$

où

$$I(H) = \frac{1}{A}\int_0^H \Delta\nu(h)\cdot dh$$

En intégrant une deuxième fois, il vient

$$LH_c^2 = 2\int_0^{H_c} \lambda'(H)\cdot H\cdot dH - H_c^2\cdot\lambda'(0) \qquad (4.9)$$

où

$$LH_c^2 = 2\int_0^{H_c} I(H)\cdot dH$$

(4.7) s'écrit alors :

$$d_S H_{cb}^2 + (\lambda_T + \lambda'(0) + L)H_c^2 = d_s H_c^2 \qquad (4.10)$$

soit dans la limite des grandes épaisseurs

$$H_c = H_{cb}\left(1 + \frac{\lambda_T + \lambda'(0) + L}{2d_S}\right) \qquad (4.11)$$

La pente de la droite $H_c(1/d_S)$ nous donne :

$$\lambda_T + \lambda'(0) + L = 1500\ \text{Å}$$

Des mesures de fréquence $\nu(H)$, on déduit par (4.8) et (4.9)

$$L = 300\ \text{Å}$$

Prenons pour λ_T la valeur donnée par Lock (1951)*

$$\lambda_T = 400\ \text{Å}$$

En portant ces valeurs dans (4.11) nous trouvons

$$\lambda'(0) = 800\ \text{Å}$$

L'intérêt de cette détermination de $\lambda'(0)$ est double :

(a) La relation (4.8) nous permet maintenant de calculer

$$\phi(H) = \lambda'(H)\cdot H$$

et par conséquent $\lambda'(H)$ *en valeur absolue* (Fig. 36). Ainsi, nous avons pu analyser complètement

* En fait, à partir de nos mesures de H_c et H_{c3}, on obtient, en supposant $H_{c3} = 1{,}69\ H_{c2}$,

$$\xi_T = 730\ \text{Å} \qquad \lambda_T = 390\ \text{Å}$$

ce qui tendrait à prouver que dans le cas propre H_{c3}/H_{c2} a effectivement sensiblement la même valeur que dans le cas sale.

les résultats expérimentaux sans faire appel au modèle de de Gennes et Matricon.

Ce résultat n'est pas absolument trivial : à elle seule, la méthode de Schawlow ne permet de mesurer que les *variations* de profondeur de pénétration (que ce soit en température ou en champ). C'est la donnée supplémentaire $H_c(d_S)$ qui permet de passer aux valeurs absolues.

(b) Nous pouvons maintenant effectuer facilement la comparaison expérience-théorie. En effet, le rapport $\lambda'(0)/\lambda_T$ ne dépend que des valeurs de κ et ξ_T/b. (De Gennes et Matricon[29] et Matricon[33]).

κ étant connu ($\kappa = 0{,}55$ à $T = 1{,}3°\text{K}$), on obtient ainsi

$$\frac{\xi_T}{b} = 3$$

Il est alors possible de calculer la courbe théorique

$$\frac{\lambda'(H)}{\lambda_T} = f\left(\frac{H}{H_c}\right)$$

en supposant que b garde en champ élevé la même valeur qu'en champ faible. Malgré les réserves que nous avons formulées au début de ce paragraphe, nous devons constater que l'accord avec l'ensemble des résultats expérimentaux est excellent (Fig. 35). Mais il est peut-être fortuit.

Remarque. Le champ critique d'un monolame est donné par

$$H_c = H_{cb}\left(1 + \frac{\lambda_T}{d}\right)$$

en négligeant la dépendance de λ en champ. En rapprochant cette relation de (4.11) et en remarquant que :

$$\lambda_T + \lambda'(0) + L > 2\lambda_T$$

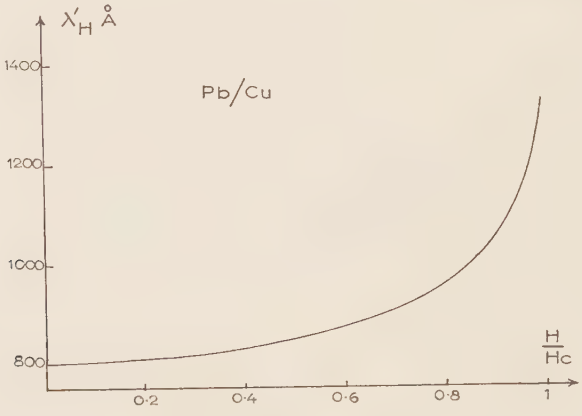

Fig. 36. Profondeur de pénétration anormale dans un film de plomb recouvert de cuivre.

on voit que *le champ critique thermodynamique d'un bilame NS est supérieur à celui du monolame S dans la limite des films épais.* Ce paradoxe apparent—la proximité d'un métal normal a généralement pour effet d'abaisser les champs critiques—se trouve fort bien vérifié par l'expérience.

2. (b) *Supraconductivité de surface dans le plomb*

(α) *Estimation de l'épaisseur du tégument à* $H \gtrsim H_c$.

Négligeant toujours les courants d'écran dans le cuivre, la variation de fréquence peut s'écrire

$$\Delta\nu = \nu(H = 0) - \nu(H \gtrsim H_c)$$

$$\Delta\nu = A[d_S - d_T + \lambda_{\text{eff}}(H \gtrsim H_c) - \lambda'(0)] \quad (4.12)$$

où d_T désigne l'épaisseur du tégument supraconducteur à $H \gtrsim H_c$, et $\lambda_{\text{eff}}(H \gtrsim H_c)$ la profondeur de pénétration effective dans ce tégument.

Dans la limite où les deux faces du film de plomb sont complètement découplées, $\lambda_{\text{eff}}(H \gtrsim H_c)$ est

indépendant de d_S. $\Delta\nu$ est alors une fonction linéaire de d_S : c'est bien ce qui est observé expérimentalement (Fig. 34). L'intersection de la droite ainsi définie avec l'axe des abcisses définit une épaisseur d_0 telle que :

$$d_T = d_0 + \lambda_{\text{eff}}(H \gtrsim H_c) - \lambda'(0)$$

En supposant que

$$|\lambda_{\text{eff}}(H \gtrsim H_c) - \lambda'(0)| \ll d_0$$

nous obtenons

$$d_T = 1800\ \text{Å} \pm 500\ \text{Å}$$

$$d_T \sim 2\xi_0$$

Cette estimation est en accord avec les mesures de SEIDEL.[30] Par ailleurs FINK[34] a présenté récemment des calculs dans la limite Ginsburg–Landau selon lesquels d_T deviendrait très grand au voisinage de H_c. Il faut noter également que dans l'état actuel de la théorie, on ne connait pas l'épaisseur du tégument à basse température dans le cas propre (même au voisinage de H_{c3}). Mme CAROLI[35] a bien montré que dans ce cas, à $T = 0$, la portée d'une perturbation du paramètre d'ordre en champ nul était de l'ordre de $2\xi_0$: mais ce résultat ne peut être légitimement extrapolé au cas de la supraconductivité de surface.

Remarque: pour $d_S < d_{cr}$, où 2000 Å $< d_{cr} <$ 2700 Å, la structure particulière des courbes $\nu(H)$ au voisinage de H_c disparait (Fig. 31). Il est raisonnable de supposer $d_{cr} \sim d_T$: ce point confirme donc l'estimation précédente.

(β) *Portée de la perturbation imposée au paramètre d'ordre par la présence du cuivre.*

(i) Le courbe $\Delta\nu(d_S)$ n'est plus linéaire pour $d_S \lesssim 10.000$ Å. La relation (4.12) suggère donc que dans ce domaine d'épaisseur, $\lambda_{\text{eff}}(H \gtrsim H_c)$ est une fonction décroissante de d_S.

(ii) Au voisinage de H_{c3} (Fig. 37) :

$$\nu(H) \propto A\Lambda \frac{H_{c3}}{H_{c3} - H}$$

On observe (Fig. 37) que Λ est une fonction décroissante de d_S pour $d_S \lesssim 10.000$ Å.

Pour interpréter ces résultats expérimentaux, on peut invoquer le fait que le κ du film de plomb augmente quand d_S diminue.* ($\kappa \sim 1/\sqrt{2}$ pour $d_S \sim 2500$ Å). Ceci entraine une augmentation de la profondeur de pénétration, dont l'ordre de grandeur est néanmoins insuffisant pour rendre compte à elle seule des résultats.

Il faut donc supposer que pour $d_S \lesssim 10.000$ Å, la condition aux limites imposée par la présence du cuivre abaisse la valeur du paramètre d'ordre sur la face libre. L'effet est évidemment d'autant plus important que le film de plomb est moins épais.

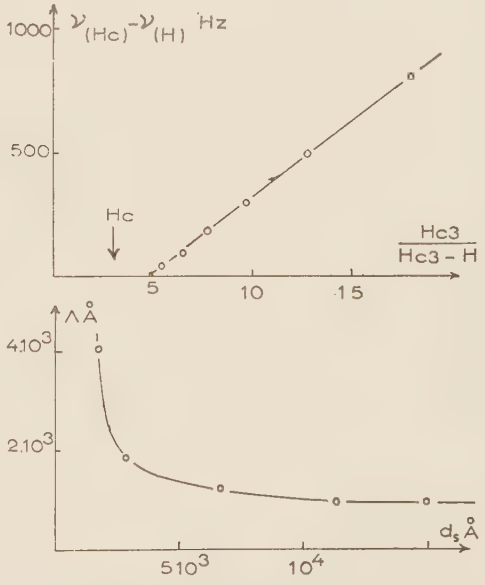

FIG. 37. Perméabilité de bilames Pb/Cu au voisinage de H_{c3}.

3. *Monolames de deuxième espèce*

Sur la Fig. (38) sont données les courbes expérimentales $\Delta\Lambda = f(H)$. pour des alliages **Pb**Bi de différentes concentrations ($d_S = 20.000$ Å).

Qualitativement, ces mesures montrent que :

(a) La pénétration du champ magnétique se fait de façon continue. En particulier, on n'observe pas de discontinuité à $H = H_{c2}$, (contrairement à ce qui avait été trouvé sur des films **Sn**In, peut-être à cause d'un moins bon état de surface).

* Le libre parcours moyen l est alors de l'ordre de d_S. κ étant une fonction linéaire de $1/l$, on explique ainsi le fait que H_{c3} soit une fonction linéaire de $1/d_S$ (Fig. 33).

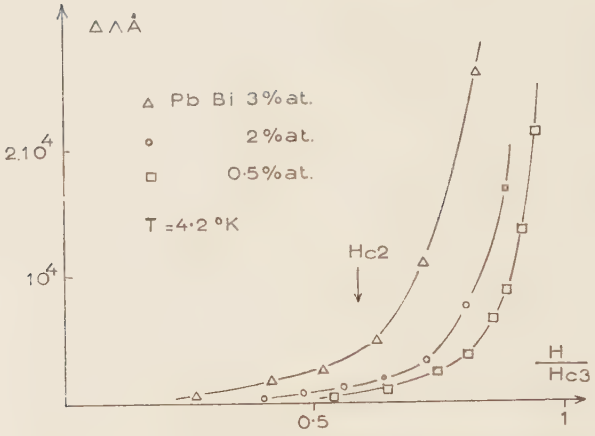

FIG. 38. Perméabilité de monolames **Pb** Bi en fonction du champ appliqué. On remarquera que a) les courbes ne présentent aucune structure particulière au voisinage de H_{c2}, et b) que la perméabilité est une fonction croissante de la concentration en impureté.

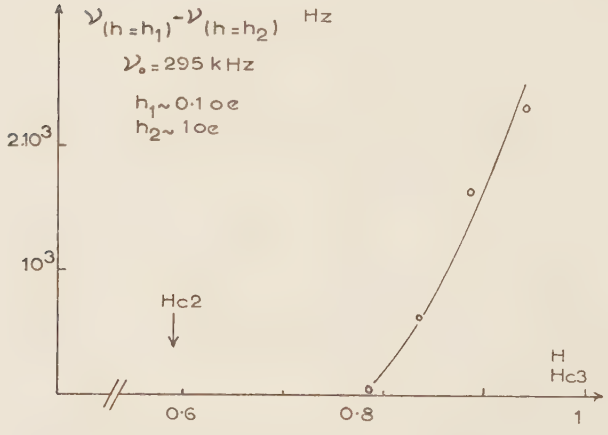

FIG. 38b. Influence de l'amplitude du champ de radiofréquence h sur une mesure de perméabilité. Cette influence est importante au voisinage de H_{c3}, mais négligeable au voisinage de H_{c2}.

(b) Pour une valeur donnée de H/H_{c3}, $\Delta\Lambda$ augmente avec la concentration en impuretés. Ceci n'est pas surprenant : nous savons en effet que la profondeur de pénétration en champ nul $\lambda_T \sim \sqrt{c}$, et nous attendons que $\Delta\Lambda$ soit une fonction croissante de λ_T.

Nous avons cherché à voir dans quelle mesure la pénétration du flux pouvait se produire de façon irréversible, c'est-à-dire sans conservation du fluxoïde. Dans ce but, nous avons relevé les courbes $\Delta\nu = f(H)$ pour différentes valeurs de l'amplitude du champ de radiofréquence.

La Fig. (38b) montre un résultat caractéristique, pour deux valeurs de $h(h_2/h_1 = 10)$. On voit que $\Delta\nu$ est indépendant de la valeur de h pour $H \leqslant H_{c2}$, mais en dépend de plus en plus à mesure qu'on se rapproche de H_{c3}. Il est donc possible que la pénétration du flux se produise partiellement de

façon irréversible au voisinage de H_{c3}, même pour les plus faibles amplitudes du champ de radiofréquence utilisées ($h \sim 0{,}1$ Oe).

Le fait que $\Delta\Lambda$ soit une fonction continue du champ, ne montrant aucune particularité à $H = H_{c2}$, nous fait supposer que la *supraconductivité de surface se poursuit en dessous de* H_{c2}, c'est-à-dire que dans ce domaine de champ, la valeur du paramètre d'ordre à la surface de l'échantillon reste supérieure à ce qu'elle est en volume—ce qui a déjà été suggéré par certains auteurs (FINK[34])—. Dans cette hypothèse, le champ de radiofréquence ne "voit" pratiquement pas l'intérieur du film, et la réponse de celui-ci pour la valeur du champ statique H est essentiellement conditionnée par les caractéristiques du tégument superficiel. C'est dans ce sens que nous avons cherché à interpréter les résultats expérimentaux.

En l'absence d'une théorie détaillée tenant compte de la variation spatiale du paramètre d'ordre, nous adoptons pour le tégument superficiel un modèle en marche d'escalier, dont nous supposons pour commencer la largeur indépendante du champ et égale à ξ_T. Nous supposons la valeur du paramètre d'ordre égale à sa valeur en surface, qui satisfait à

$$|\Delta|^2 \sim \frac{H_{c3}-H}{H_{c3}}$$

relation à peu près valable dès que $\kappa > 1$. Comme $\lambda \sim 1/\Delta$,

$$\lambda(H) \sim \lambda_T\left(\frac{H_{c3}}{H_{c3}-H}\right)^{1/2} \qquad (4.13)$$

La profondeur de pénétration effective dans le tégument est

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda(H)\coth\frac{\xi_T}{\lambda(H)} \qquad (4.14)$$

λ_T et ξ_T sont déterminés par

$$\xi_T = \left(\frac{\phi_0}{2\pi H_{c2}}\right)^{1/2} \qquad \left(H_{c2} = \frac{H_{c3}}{1{,}7}\right)$$

$$\lambda_T = \kappa\xi_T \qquad \left(\kappa = \frac{H_{c2}}{H_c\sqrt{2}}\right)$$

en supposant que le champ critique thermodynamique de nos alliages est sensiblement le même que celui du plomb pur.*

En utilisant les résultats de la Section I, nous avons ainsi tous les éléments pour calculer $\Delta\Lambda$.

(a) Pour $H \lesssim H_{c2}$ nous appliquons la relation (4.3). Comme le montre la Fig. (39), elle conduit à des valeurs trop fortes de $\Delta\Lambda$. Pour rendre compte des résultats expérimentaux, nous prenons

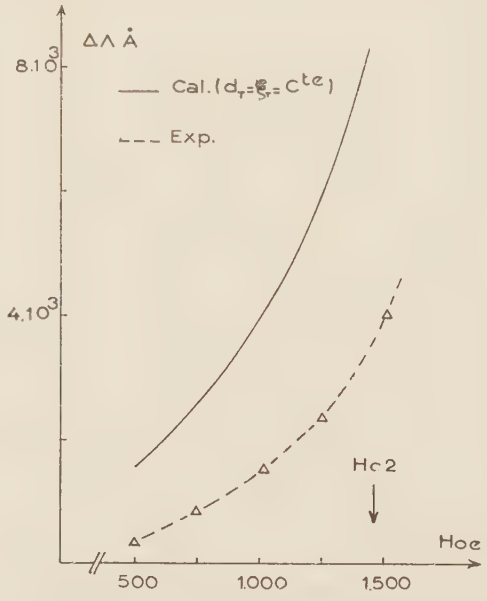

FIG. 39. Mesure de perméabilité sur un monolame **Pb Bi** au voisinage de H_{c2}. La courbe calculée en supposant l'épaisseur du tégument constante et égale à ξ_T donne des variations de perméabilité sensiblement supérieures à celles observées expérimentalement.

alors l'épaisseur du tégument d_T comme paramètre ajustable, que nous calculons ainsi en fonction de H.

La Fig. (40) donne les résultats ainsi obtenus pour un alliage **Pb**Bi 3 pour cent at. : *d_T est une fonction lentement décroissante du champ*, passant de 2,5 $\xi_T(H \sim H_{c1})$, à 1,5 $\xi_T(H \sim H_{c2})$. Ces ordres de grandeur ne sont pas surprenants. Nous savons en effet que :

à $H = H_{c1}$, le premier vortex se trouve à une

* Les mesures de LIVINGSTON[36] montrent que tel est bien le cas pour les alliages peu concentrés que nous utilisons.

distance de la surface de l'ordre de λ_T, soit environ $2\xi_T$ pour l'alliage considéré ($\kappa \sim 2$).

$$\text{à} \quad H = H_{c3}, \quad d_T = \xi_T.$$

FINK[34] prévoit au voisinage de $H = H_{c1}$ une variation de d_T beaucoup plus importante que celle que nous observons. Mais la signification physique de ce calcul n'apparaît pas clairement.

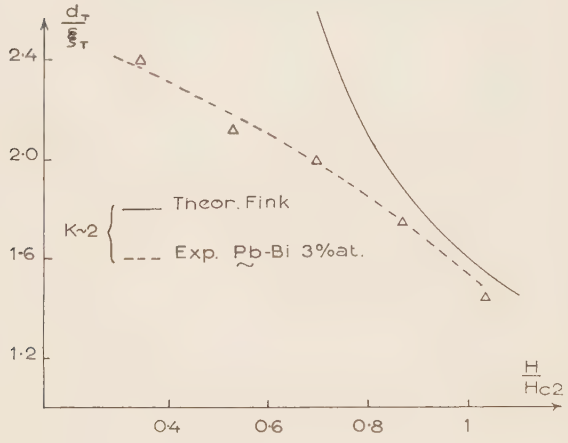

FIG. 40. Variation de l'épaisseur du tégument en fonction du champ appliqué. L'accord expérience-théorie n'est convenable qu'au voisinage de H_{c2}.

(b) Pour $H < H_{c3}$ l'application des relations (4.3) et (4.4) conduit à des valeurs qui encadrent les résultats expérimentaux. En fait, ν est bien une fonction linéaire de H_{c3}/H_{c3}–H (Fig. 41), et la pente ainsi définie varie en $\kappa^{3/2}$ (Fig. 42) en accord avec (4.4). Mais cet accord est sans doute fortuit car les valeurs expérimentales de ces pentes sont environ trois fois plus élevées que celles données pour (4.4). Le modèle utilisé est donc probablement inadapté à la situation expérimentale que nous décrivons—à moins que les variations de fréquence mesurées soient dues principalement, au voisinage de H_{c3}, à une pénétration irréversible du flux alternatif.

CONCLUSIONS

En utilisant des films dont l'épaisseur d_S est suffisamment grande pour que les propriétés puissant en être convenablement contrôlées, mais est néanmoins de l'ordre de la longueur de cohérence ξ_T au voisinage de la température critique T_{cS}, nous avons pu couvrir les situations où la nucléation de l'état supraconducteur se fait en volume ($d_S \ll \xi_T$) ou en surface ($d_S \gg \xi_T$).

Nous avons ainsi pu vérifier l'ensemble de la théorie des champs de nucléation dans les supraconducteurs sales ($l \ll \xi_0$) de deuxième espèce, telle qu'elle a été étendue par ST JAMES et DE GENNES[1] à des films d'épaisseur finie en champ parallèle pour toute valeur du rapport d_S/ξ_T, et par ST JAMES[3] à des champs voisins de l'orientation parallèle également pour toute valeur de d_S/ξ_T. En particulier, les résultats expérimentaux sur la dépendance angulaire du champ critique supérieur montrent que le passage de la nucléation de volume à la nucléation de surface se fait pour une valeur parfaitement déterminée de $d_S/\xi_T = 1{,}785$, en excellent accord avec les calculs théoriques. Les mesures de champs critiques ayant été faites à différentes températures, on a pu vérifier que l'ensemble de cette théorie est valable à toute température pour les supraconducteurs sales.

Nous avons par ailleurs étudié l'effet de la proximité d'un métal normal sur la température critique et les champs critiques de films de deuxième espèce.

Au voisinage immédiat de la température critique T_{cNS} les résultats peuvent être interprétés au moyen d'un seul paramètre, la longueur d'extrapolation b. Les seules propriétés du supraconducteur nécessaires à cette interprétation sont fournies par la mesure des champs critiques du monolame.

Par contre, à basse température, les résultats obtenus montrent que les effets de champ peuvent influencer fortement les valeurs de b : la supraconductivité de surface est totalement détruite quand la résistivité résiduelle du métal normal est inférieure à celle du supraconducteur (ou du même ordre). Elle réapparait quand le métal normal est notablement plus sale que le supraconducteur : pour approfondir ce point, il serait donc intéressant d'utiliser un semi-métal comme métal normal.

Cette possibilité de supprimer la supraconductivité de surface ouvre par ailleurs une perspective intéressante : dans un supraconducteur de première espèce, la nucléation de l'état supraconducteur en champ décroissant doit alors se produire au champ critique H_{c2}, et non H_{c3} comme dans les expériences de Faber. On doit ainsi pouvoir mesurer en fonction de la température le

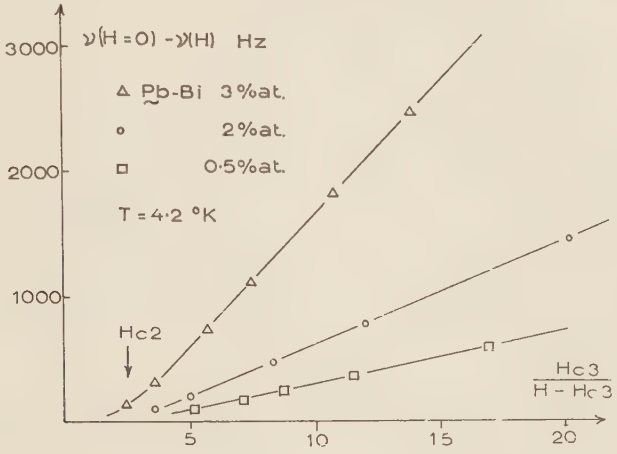

FIG. 41. Perméabilité de monolames **Pb** Bi au voisinage de H_{c3}.

rapport H_{c3}/H_{c2} que les théories actuellement connues ne permettent pas de prévoir dans la limite propre ($l \gg \xi_0$).

Enfin, dans le dernier chapitre, nous avons étudié la pénétration d'un champ de radiofréquence dans les régions subcritiques.

Les résultats sur les *monolames* de deuxième espèce montrent :

(a) que le tégument superficiel contrôle la pénétration à l'intérieur de l'échantillon méme pour $H < H_{c2}$.

(b) que l'épaisseur de ce tégument est une fonction décroissante du champ. Pour un alliage de $\kappa \sim 2$, cette épaisseur varie environ d'un facteur 2 entre H_{c1} et H_{c3}, ce qui semble assez raisonnable puisqu'à H_{c1} la première ligne de tourbillon doit se trouver à une distance λ_T de la surface. Afin de vérifier cette interprétation, nous pensons poursuivre cette étude sur des supraconducteurs ayant des valeurs de κ plus élevées.

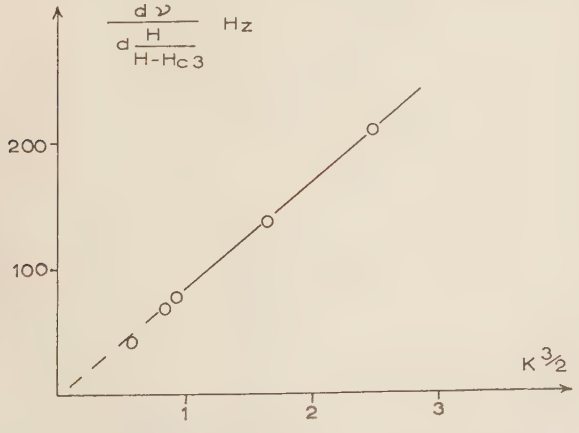

FIG. 42. Influence du paramètre de Ginzburg–Landau κ sur la perméabilité de monolames **Pb** Bi ou voisinage de leur champ critique supérieur.

Les mesures faites sur les *bilames* Pb/Cu ont mis en évidence une variation de la profondeur de pénétration, pour $H < H_c$, largement supérieure à celle observée dans le cas d'un monolame. Grâce à la mesure simultanée du champ critique thermodynamique de ces bilames, il a été possible d'obtenir en valeur absolue cette profondeur de pénétration anormale en fonction du champ appliqué. Les résultats sont en bon accord avec les calculs de DE GENNES et MATRICON[29] et MATRICON.[33]

Enfin, la forme de la transition en champ de ces bilames donne une des preuves les plus claires de la supraconductivité de surface, elle permet une estimation peu précise, mais directe, de l'épaisseur du tégument à $H \gg H_c$, que l'on a trouvée de l'ordre de $2\xi_0$ dans le cas du plomb.

REFERENCES

1a. SAINT-JAMES D. et DE GENNES P. G., *Phys. Lett.* **7**, 306 (1963).

1b. LONDON F. et LONDON H., *Proc. R. Soc.* A**149**, 71 (1935a); LONDON F. et LONDON H., *Physica* **2**, 341 (1935b).

2. Ginzburg V. L. et Landau L. D., *JETP, USSR* **20,** 1064 (1950).
3. Faber T. E., *Proc. R. Soc.* A**214,** 392 (1952); *ibid* : *Proc. R. Soc.* A**223,** 174 (1954) ; *Proc. R. Soc.* A**231,** 353 (1955) ; *Proc. R. Soc.* A**241,** 531 (1957) ; *Proc. R. Soc.* A**248,** 460 (1958).
4. Seraphim D. P., *Superconductors,* édité par Tannenbaum et Wright (1962).
5. Abrikovsov A. A., *J. Phys. Chem. Solids* **2,** 199 (1957).
6. Gorkov L. P., *Soviet Phys. JETP* **9,** 1364 (1959).
7. Pippard A. B., *Proc. R. Soc.* A**216,** 547 (1953).
8. Maki K., *Prog. Theor. Phys.* **31,** 731 (1964).
9. de Gennes P. G., *Phys. Mater condensed* **3,** 79 (1964).
10. Hauser J. J. et Theuerer H. C., *Phys. Lett.* **14,** 270 (1965).
11. Guyon E., Thèse, ORSAY (1965).
12. de Gennes P. G., *Rev. Mod. Phys.* **36,** 225 (1964).
13. Hilsch P. et Hilsch R., *Z. Phys.* **180,** 10 (1964)
Hilsch R. et Minnigerode G. V., Communication au Séminaire d'Eté sur le supraconducteurs à VARENNA (1964).
14. Deutscher G., Thèse de 3ème Cycle, ORSAY (1965).
15. Burger J. P. et Deutscher G., *J. Phys.* **26,** 177A (1965).
16. Bassewitz A. V. et Minnigerode G. V., *Z. Phys.* **181**, 368 (1964).
17. Rose-Innes A. C. et Serin B., *Phys. Rev. Lett.* **7,** 278 (1961).
18. Schawlow A. L. et Devlin G. E., *Phys. Rev.* **113,** 120 (1959).
19. Miller P. B., *Phys. Rev.* **113,** 1209 (1959).
20. Tinkham M., *Phys. Rev.* **129,** 2413 (1963).
21. White R. H. et Tinkham M., *Phys. Rev.* **136,** 203 (1963).
22. Tinkham M., Contribution à la Conférence de Cleveland sur les supraconducteurs de deuxième espèce (1964).
23. Hart H. R. et Swartz P. S., *Phys. Lett.* **10,** 40 (1964).
24. Orsay Group on Superconductivity Communication au Symposium on Quantum fluids, Brighton (1965).
25. Burger J. P., Deutscher G., Guyon E. et Martinet A., *Phys. Lett.* **16,** 220 (1965).
26. Hurault J. P., *Phys. Lett.* **20,** 587 (1966).
27. Pippard A. B. (1960) Proc. VII Int. Conf. Low Temp. Phys. G. M. Graham et A. C. Hollis-Hallet eds ; Toronton, University Press.
28. Pincus P., *Phys. Rev.* **140,** 1911 (1965).
29. de Gennes P. G. et Matricon J., *Solid St. Commun.* **3,** 151 (1965).
30. Seidel T. E., Thèse (1965).
31. Cardona M. et Rosenblum B., *Phys. Lett.* **8,** 308 (1964).
32. de Gennes P. G. et Hurault J. P., *Phys. Lett.* **17,** 181 (1965).
33. Matricon J., Thèse ORSAY (1966).
34. Fink H. J. et Kessinger R. D. *Phys. Rev.* **140,** 1937 (1965).
35. Caroli C., Thèse, ORSAY (1966).
36. Livingston J. D., *Phys. Rev.* **129,** 1943 (1963).
37. Saint-James D., *Phys. Lett.* **16,** 218 (1965).

De nombreux autres travaux, notamment expèrimentaux, ont ètè effectuès sur la supraconductivitè de surface. Citons en particulier :

Bon Mardion G., Goodman B. B. et Lacaze A., *Phys. Lett.* **8,** 15 (1964).
Burger J. P., Deutscher G., Guyon E. et Martinet A., *Solid St. Commun.* **2,** 101 (1964).
Doidge P. R., *Phil. Trans. R. Soc.* A**248,** 553 (1956).
Druyvestein W. F. *et al. Rev. Mod. Phys.* **36,** 58 (1964).
Gygax S., Olsen J. L. et Kropshot R. H., *Phys. Lett.* **8,** 228 (1964).
Gygax S. et Kropshot R. H., *Phys. Lett.* **9,** 91 (1964).
Hart H. R. et Swartz P. S., *Phys. Rev.* **137,** 818 (1965).
Hempstead C. P. et Kim Y. B., *Phys. Rev. Lett.* **12,** 195 (1964).
Joiner W. C. H. et Blaugher R. D., *Rev. Mod. Phys.* **36,** 67 (1964).
Tomash W. J., *Phys. Lett.* **9,** 104 (1964).

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Vu et approuvé :

Orsay, le 9 Mai 19 66

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

UNIVERSITÉ DE PARIS
FACULTÉ DES SCIENCES
ORSAY

J. BERGERARD.

Vu

et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

J. ROCHE.

Imp. Administrative Centrale, 6, rue de Furstenberg (6e)